

Zur Valenztautomerie
des Cyclooctatetraens

Fritz Mietzsch

Zur Valenztautomerie des Cyclooctatetraens

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Fritz Mietzsch

aus

Wuppertal

1965



Berichterstatter: Prof. Dr. R. HUISGEN

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1965

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken meines Vaters

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Juni 1961 bis Oktober 1964 durchgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlich für die erwiesene nachhaltige Unterstützung und freundliche Förderung.

Mein Dank gilt ferner den Damen und Herren des Physikalischen und Mikroanalytischen Labors für die Aufnahme der Spektren und die Ausführung der Analysen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
a) Valenztautomerie	1
b) Cyclooctatetraen	3
c) Mechanistische Alternative	5
1. Umlagerung im Stoßkomplex	5
2. Zwischenstufe	6
d) Mobilität des Doppelbindungssystems im Cyclooctatetraen	7
II. Konstitution und Konfiguration einiger DIELS-ALDER-Addukte . . .	8
a) Addukte des Cyclooctatetraens	9
1. Maleinsäureanhydrid	9
2. Tetracyanäthylen	14
3. Dicyanmaleinsäure-imid	15
b) Addukte des Phenyl-cyclooctatetraens	15
1. Maleinsäureanhydrid	15
2. Fumarylchlorid	19
3. Tetracyanäthylen	19
4. Dicyanmaleinsäure-imid	22
III. Kinetik als Nachweis eines vorgelagerten Gleichgewichts	22
a) Methodisches	22
1. Dilatometrie	22
2. Formalkinetik	23
b) Kinetische Befunde	27
1. Cyclooctatetraen	28
2. Phenyl-cyclooctatetraen	31
3. Aktivierungsparameter	34
c) Abschätzung der Gleichgewichtskonzentration des Bicyclo [4.2.0]octatriens	38
d) Tautomerisierung des Phenyl-cyclooctatetraens	44
IV. Elektronenübergangskomplexe des Cyclooctatetraens	45
a) Eine alternative Erklärung des "Plateauphänomens"	45
b) Messung der Komplexbildung	47
V. Versuche zur Photoisomerisierung des Cyclooctatetraens	54
a) Spektralphotometrische Identifizierungsversuche	54
b) Abfangversuche	55

Experimenteller Teil

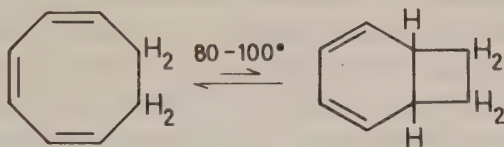
I. Provenienz und Reinigung der Ausgangsmaterialien	57
a) Cyclooctatetraen und Phenyl-cyclooctatetraen	57
b) Dienophile	58
c) Lösungsmittel	59
II. DIELS-ALDER-Addukte	59
a) Umsetzungen des Cyclooctatetraens	59
1. Tetracyanäthylen	59
2. Dicyanmaleinsäure-imid	60
b) Umsetzungen des Phenyl-cyclooctatetraens	61
1. Maleinsäureanhydrid	61
2. Fumarylchlorid	62
3. Tetracyanäthylen	63
4. Dicyanmaleinsäure-imid	63
III. Reaktionskinetische Messungen	63
a) Apparatives	63
b) Meßtechnik	66
c) Auswertung	67
d) Kinetische Versuche mit geringem Dienophil-Überschuß	68
e) Zusammenfassung der Daten	72
f) Berechnung der Aktivierungsparameter	90
IV. Messung der UV-Absorption von π -Komplexen	93
a) Bei Raumtemperatur	93
b) In der Tieftemperaturküvette	96
V. Bestrahlung von Cyclooctatetraen	97
Zusammenfassung	100
Literaturverzeichnis	103
Anhang	105

I. Einleitung und Problemstellung

a) Valenztautomerie

Der Begriff der Tautomerie wurde zuerst von LAAR ¹ in der heute gültigen Form abgegrenzt: Man versteht darunter eine reversible Umlagerung zwischen zwei oder mehr Isomeren, die sich höchstens in der Anordnung eines Atoms oder einer Atomgruppe und in der Elektronenverteilung unterscheiden. Übereinkunftsgemäß spricht man nur dann von einer Tautomerie, wenn die Gleichgewichtseinstellung unter gewöhnlichen Bedingungen spontan und relativ rasch erfolgt.

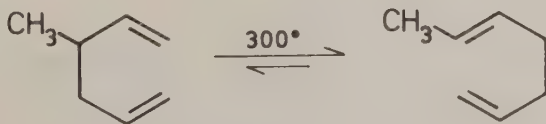
In jüngster Zeit sind zahlreiche Fälle bekannt geworden, in denen bei der reversiblen Umlagerung die gegenseitige Anordnung der Atome nahezu erhalten bleibt und die Umgruppierung nur Bindungen des Kohlenstoffgerüsts betrifft. Das erste Tautomerenpaar eines cyclischen Kohlenwasserstoffs wurde von A.C. COPE ² entdeckt:



(1)

Wie man sofort erkennt, unterscheiden sich beide Isomere nur im Kohlenstoff-Bindungssystem. Man spricht hier von Valenztautomeren bzw. Valenztautomerie ³.

Auch das folgende Beispiel ⁴ ist eine Valenztautomerie; nur scheinbar findet eine Methylwanderung statt. Die gegenseitige Atomanordnung bleibt bei dieser COPE-Umlagerung erhalten.



Es hat sich herausgestellt, daß solche Umlagerungen als nichtkatalysierte Mehrzentrenreaktion ablaufen. Einen Höhepunkt der Valenztautomerie-Forschung bedeutete die Voraussage des Bullvalens durch DOERING und ROTH und deren Bestätigung durch SCHRÖDER ⁵. Dieser Kohlenwasserstoff steht mit identischen Tautomeren wie angedeutet im Gleichgewicht. Die Zahl der Isomeren beträgt nicht weniger als 1 209 600. Eine zunächst überraschende Folge der Valenztautomerie ist die Gleichwertigkeit aller Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome.



Zuweilen ist die Lage des Tautomeriegleichgewichts eine extreme. Man spricht dann von Valenzisomerisierung bzw. Valenzisomeren ⁶.

Es sei noch bemerkt, daß der Begriff der Valenztautomerie im Zusammenhang mit mesomeren Grenzformeln eingeführt wurde. Diese unterscheiden sich ebenfalls lediglich in der Elektronenverteilung. Jedoch sind die mesomeren Grenzformeln fiktive Gebilde, die lediglich der Umschreibung des energiearmen Grundzustandes (M) dienen. Eine mittlere Elektronenverteilung zwischen zwei Valenztautomeren bedarf aber gerade einer Anregungsenergie und kann deshalb nur Übergangszustand (Z) sein (s. Abb. 1; X und Y seien Valenztautomere bzw. Grenzstrukturen).

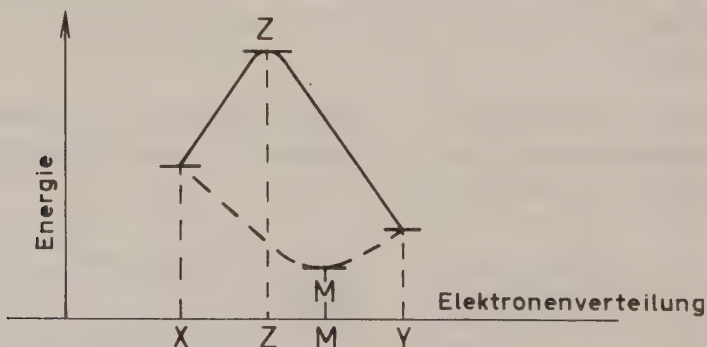


Abb. 1

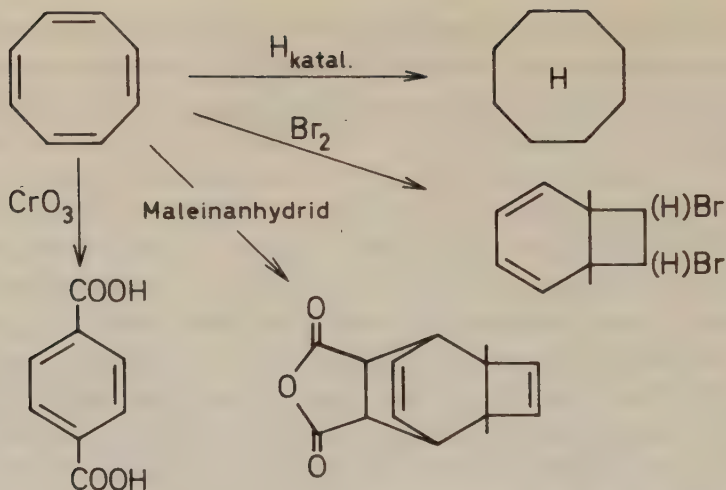
Obwohl Mesomerie und Valenztautomerie historisch zuweilen nebeneinander gebraucht wurden, haben die Begriffe also nichts miteinander gemeinsam.

Eine zusammenfassende Übersicht über Valenztautomerie und -isomerie gab E. VOGEL ⁷.

b) Cyclooctatetraen

Die erste Synthese des Cyclooctatetraens wurde von R. WILLSTÄTTER und E. WASER ⁸ bereits 1911 über eine Vielzahl von Stufen erfolgreich durchgeführt. Die Autoren waren vor allem bemüht, den "aromatischen" Charakter dieser Verbindung zu prüfen, den sie nach dem damaligen Stand der Theorie erwarten mußten. Nachdem sich Cyclooctatetraen in seinem Verhalten als Olefin erwies, wurde es wegen seiner schweren Zugänglichkeit nicht weiter beachtet. Erst nach der Entdeckung der Cyclotetramerisierung des Acetyls durch W. REPPE ⁹ setzte eine gründliche Untersuchung, auch der physikalischen Eigenschaften, ein.

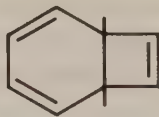
Cyclooctatetraen zeigt mannigfaltige Reaktionen ⁹. Besonders auffallend ist die Tendenz zu Umlagerungen im Kohlenstoffskelett. Während die katalytische Hydrierung erwartungsgemäß als Endprodukt Cyclooctan liefert, entstehen bei der Reaktion mit Chlor oder Brom Abkömmlinge des Bicyclo[4.2.0]octans. Eine ähnliche Umlagerung wird bei der Umsetzung mit Dienophilen beobachtet. Sie ist dadurch charakterisiert, daß das Produkt eine transannulare σ -Bindung mehr bzw. eine Doppelbindung weniger enthält, als bei "normalem" Reaktionsablauf zu erwarten wäre. Eine gänzlich andere Umlagerung erleidet Cyclooctatetraen bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig; man erhält 14% Terephthalsäure ⁹; (siehe Seite 4).



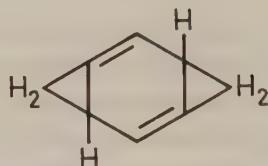
Das breite Spektrum der Reaktionen veranlaßte bereits REPPE, für Cyclooctatetraen die drei Reaktionsformeln (2), (3) und (4) zu diskutieren.



(2)



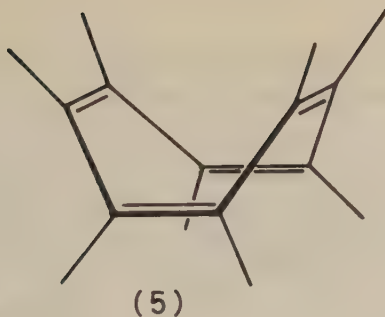
(3)



(4)

Es wurde jedoch offengelassen, ob sie nur eine mnemotechnische Hilfe darstellen oder die Komponenten eines Tautomerengemisches sein sollen.

Die Struktur des Cyclooctatetraens wurde in der Folgezeit recht gründlich physikalisch untersucht. Das übereinstimmende Ergebnis war, daß der Reinstoff in einer 8gliedrigen Wannenform mit alternierenden Doppelbindungen (5) vorliegt.

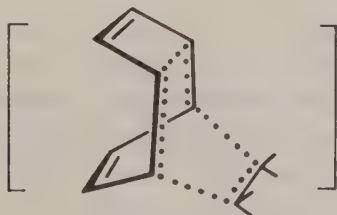


c) Mechanistische Alternative

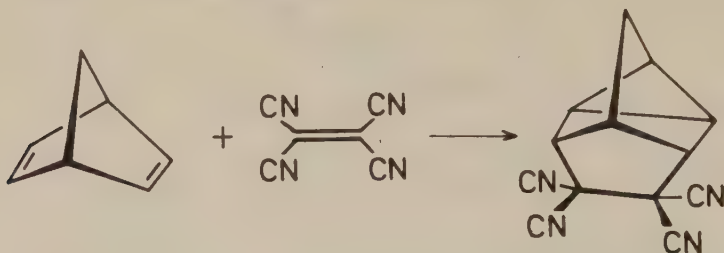
Für die DIELS-ALDER-Reaktionen des Cyclooctatetraens lassen sich verschiedene mechanistische Deutungen voraussehen.

1. Umlagerung im Stoßkomplex

Wegen der spektroskopischen Reinheit von Cyclooctatetraen erscheint die Annahme plausibel, daß die DIELS-ALDER-Reaktion und die Umlagerung des 8-Ringes in einem Zug erfolgen ¹⁰. Die Addition muß nicht unbedingt zwei 1.3-ständige Doppelbindungen des Cyclooctatetraens einbeziehen. Der Abstand gegenüberliegender Doppelbindungen beträgt im Cyclooctatetraen nur 3.1 Å; infolge der Winkelung werden die π -Orbitale einander noch mehr genähert. Folgender Übergangszustand würde einer Homo-DIELS-ALDER-Addition entsprechen:



Eine formal analoge und ganz glatte Reaktion in der Norbornadien-Reihe wurde von BLOMQUIST und MEINWALD ¹¹ beschrieben.



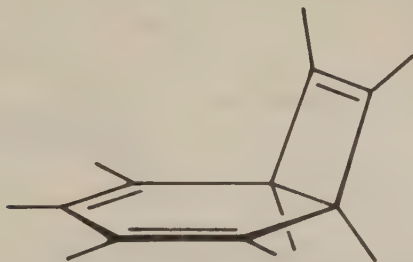
Die Konstitution der DIELS-ALDER-Addukte stimmt mit dem angedeuteten Übergangszustand überein. Eine bedenkliche Abweichung bietet die nachgewiesene endo-Konfiguration des Maleinsäureanhydrid-Addukts. Nach dem ALDERschen endo-Prinzip (endo bezüglich des π -Systems!) sollte man eine exo-Orientierung erwarten.

2. Zwischenstufe

Eine andere Hypothese geht davon aus, daß sich (2) zunächst in (3) umlagert und darnach eine normale DIELS-ALDER-Reaktion eingeht. ZIEGLER und WILMS ¹² identifizierten als Primärprodukt der Reduktion von Cyclooctatetraen mit Natrium und Methylanilin in Äther Bicyclo[4.2.0]octa-3.7-dien und diskutierten die Möglichkeit, daß Cyclooctatetraen über (3) als Zwischenstufe reagiert.

Beträgt der Gleichgewichtsanteil von (3) neben (2) nur 1% oder weniger, dann liegt er bei den üblichen spektroskopischen Methoden unterhalb der Erfassungsgrenze. Die Möglichkeit einer bescheidenen Gleichgewichtskonzentration an (3) bleibt ferner dadurch bestehen, daß Cyclooctatetraen wesentlich langsamer mit Dienophilen reagiert als Cyclohexa-1.3-dien, dem Grundkörper von (3). Wegen der geringen Konzentration an (3) erfolgt die eigentliche DIELS-ALDER-Reaktion verhältnismäßig langsam bezogen auf die eingesetzte Cyclooctatetraen-Konzentration. Die Gesamtreaktion Cyclooctatetraen $\longrightarrow$ Addukt darf natürlich nicht schneller sein als ihre Teilreaktionen. Diese Bedingung ist erfüllt: Bei 140° ist die Maleinsäureanhydrid-Addition an Cyclohexadien 120mal ¹³ schneller als an Cyclooctatetraen. Bei Raumtemperatur reagiert Cyclooctatetraen überhaupt nicht.

Ein wichtiges Argument für (3) als Zwischenstufe eröffnet der räumliche Bau des Cyclooctatetraens. Es enthält kein ebenes 1,3-Diensystem, das für eine DIELS-ALDER-Reaktion Voraussetzung sein sollte. Von 1,3-Cyclooctadien als Analogon ist kein Maleinsäureanhydrid-Addukt bekannt. Anders ist dies beim isomeren Bicyclo[4.2.0]octatrien (6). Das noch leicht gebuckelte Cyclohexa-1,3-dien-System wird durch die Angliederung des Cyclobuten-Ringes vollends planiert.



(6)

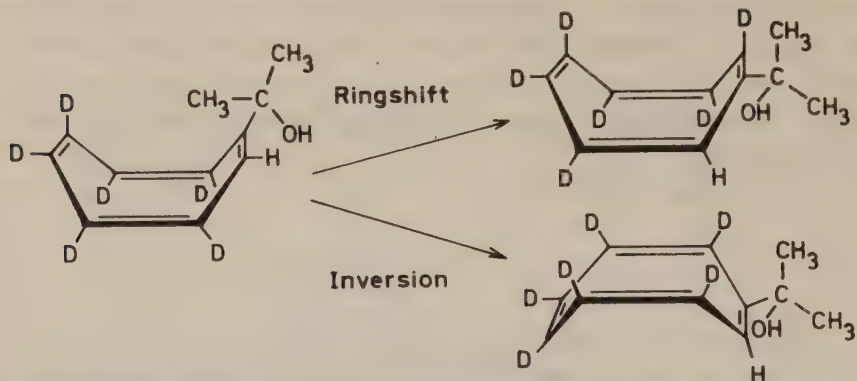
Da bislang keine weiteren Kriterien zur Verfügung standen, nimmt es nicht wunder, daß sowohl die Annahme einer Umlagerung im Stoßkomplex wie die einer Zwischenstufe ihre Anhänger gefunden haben. Eine Entscheidung herbeizuführen, ist das Hauptthema der vorliegenden Arbeit. Die kinetische Untersuchung der DIELS-ALDER-Reaktionen des Cyclooctatetraens bot möglicherweise den Schlüssel.

Die Untersuchungen beziehen auch das Phenyl-cyclooctatetraen mit ein; in erster Linie in der Erwartung, daß der Substituent das Tautomeriegleichgewicht beeinflussen würde. In mancher Hinsicht erwies sich Phenyl-cyclooctatetraen als noch günstiger für die Messungen.

d) Mobilität des Doppelbindungssystems im Cyclooctatetraen

Ein STUART-BRIEGLER- oder DREIDING-Modell des Cyclooctatetraens ist vollkommen starr. Es ist deshalb bemerkenswert, mit welcher Leichtigkeit Umorientierungen im Molekül eintreten. Obwohl kein Valenzausgleich über den Ring stattfindet, sind nach ANET¹⁴ die 4 Doppelbindungen schon bei Raumtemperatur mobil. Über eine gespannte Plankonfiguration hinweg werden

Doppel- und Einfachbindungen vertauscht. Daneben, und weitaus häufiger, kann die Cyclooctatetraen-Wanne durchschwingen:



Der Nachweis sei skizziert: Das Ringproton befindet sich je nach Lage der Doppelbindungen in verschiedener Umgebung. Die Verschmierung der beiden zugehörigen NMR-Signale bei höherer Temperatur (41°) ist also auf die cyclische Verschiebung der Doppelbindungen zurückzuführen. Die Carbinolgruppe nimmt aus sterischen Gründen bestimmte Vorzugsstellungen ein. Wegen der Asymmetrie am substituierten Ringkohlenstoff halten sich dann die beiden Methylgruppen in verschiedenem mittlerem Feld auf, geben also zwei Singulets¹⁵. Das Durchschwingen der Cyclooctatetraen-Wanne äquilibriert jedoch die Unsymmetrie. Infolgedessen verschmelzen die beiden Methylpeaks oberhalb von -2°. Bei den Angaben von ANET für die Aktivierungsparameter ist zu beachten, daß der Temperatureinfluß auf die Population der Rotameren nicht berücksichtigt ist.

II. Konstitution und Konfiguration einiger DIELS-ALDER-Addukte

Die von mir kinetisch verfolgten DIELS-ALDER-Reaktionen wurden zur Kontrolle auch im präparativen Maßstab ausgeführt. Nur bei einheitlich ablaufenden Umsetzungen ist eine kinetische Untersuchung sinnvoll. Mit (3) als Zwischenstufe und gleichem Mechanismus müßten alle Addukte analoge Konstitution und Konfiguration aufweisen. Diese Verallgemeinerung des DIELS-ALDER-Reaktionsschemas ist nicht trivial. Bei hochreaktiven Dienophilen wie z.B.

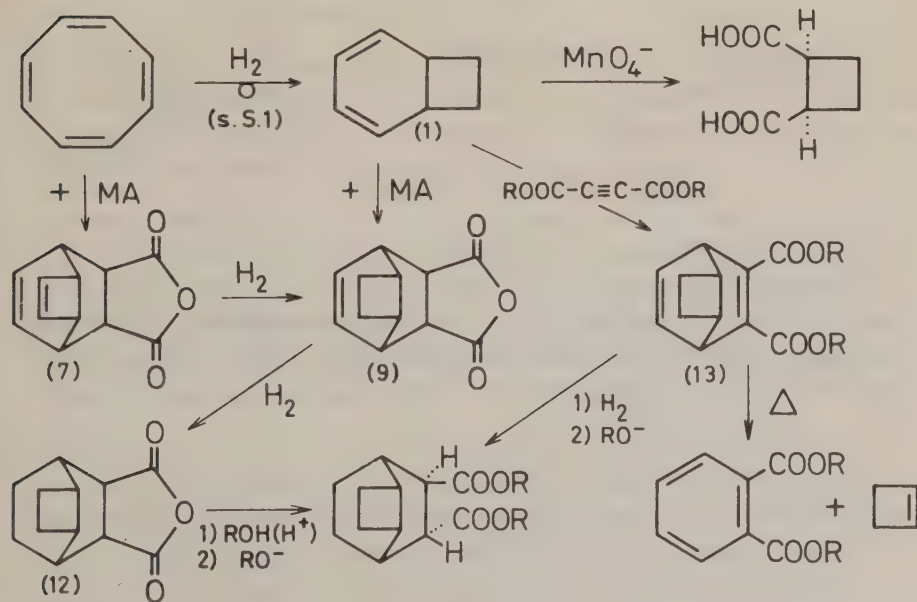
Tetracyanäthylen sind Ausweichreaktionen leicht denkbar, zumal (2) in großem Überschuß eingesetzt wird. Man könnte an Cycloadditionen des Schemas $2 + 2 \rightarrow 4$ oder auch an substituierende Additionen denken.

Für die Eindeutigkeit der kinetischen Resultate ist außerdem die Ausbeute von großer Bedeutung. Die verwendete Methode (Dilatometrie) spricht nicht spezifisch auf die DIELS-ALDER-Addition an, sondern auf jegliche mit Änderung des Molvolumens verbundene Reaktionen. Nur eine hohe Ausbeute verbürgt, daß die ermittelten RG-Konstanten der Bildung des präparativ gefaßten Adduktes zuzuordnen sind.

a) Addukte des Cyclooctatetraens

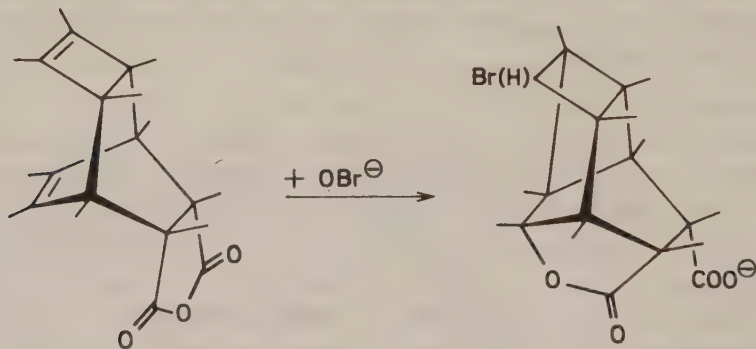
1. Maleinsäureanhydrid

Dieses Addukt (7) läßt sich leicht nahezu quantitativ erhalten und ist eindeutig in Konstitution und Konfiguration bekannt. Das Formelschema bietet einige wichtige Umsetzungen:

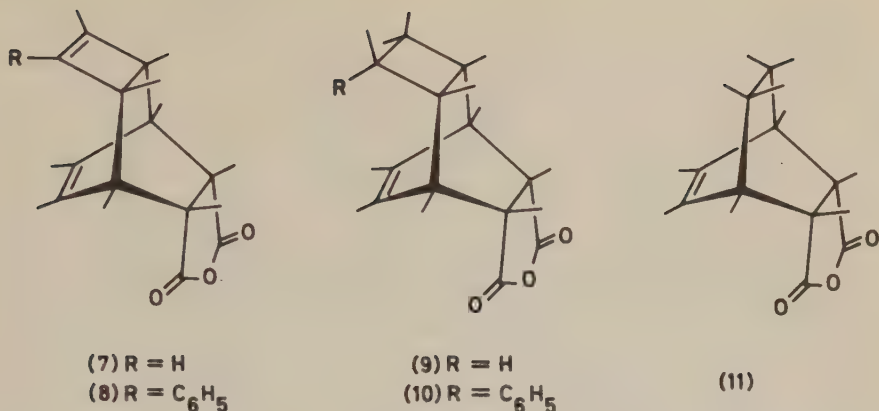


Das Addukt (7) ist nach Aufnahme von 2 Mol H_2 resistent gegen katalytisch erregten Wasserstoff, Brom, Permanganat und konz. Salpetersäure ⁹ (also gesättigt) und besitzt somit ein tricyclisches Skelett. Dessen Natur als Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]decan geht daraus hervor, daß (9) und das unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur gewonnene Addukt aus Maleinsäureanhydrid und Bicyclooctadien identisch sind. Der 4-Ring, in (1) durch Oxydation zu Cyclobutan-dicarbonsäure nachgewiesen, ist auch nach der DIELS-ALDER-Reaktion noch vorhanden: Das hydrierte Acetylendicarbonsäureester-Addukt von (1) und der Diester aus (12) sind epimer, also von sonst gleicher Konstitution. (13) ist aber thermisch spaltbar in die Bruchstücke Phthalsäure-diester und Cyclobuten ².

Die Konfiguration von (7) war lange Zeit ungewiß ^{2,9}. Klarheit gewann erst NENTZESCU ¹⁶ 1960 mit der strukturellen Klärung eines gesättigten Bromlaktons, das aus der Hypobromit-Oxydation des Addukts hervorgeht.



Konstitution und Konfiguration befinden sich somit im Einklang mit Bicyclo[4.2.0]octatrien als Reaktionspartner. Das Maleinanhidrid nähert sich diesem Cyclohexa-1.3-dien-Abkömmling von der weniger behinderten Seite und zwar unter Befolgung des ALDERSchen endo-Prinzips.



Eine Aufnahme des NMR-Spektrums (Abb. 2) im Münchener Institut steht mit der chemisch abgeleiteten Struktur in Einklang. Man erkennt insgesamt 5 verschiedene Protonenpaare, die sich durch Vergleich mit dem Dihydroabkömmling (9) und dem analogen DIELS-ALDER-Produkt des Cyclohexa-1,3-diens (11) (Abb. 2) leicht identifizieren lassen.

Von den insgesamt 4 olefinischen Wasserstoffen ist das Singulett bei $\tau = 4.05$ den beiden Cyclobuten-Protonen zuzuordnen; deren Unfähigkeit zur Koppelung mit nachbarständigem Wasserstoff ist bekannt¹⁷, wenngleich nicht verstanden. Erwartungsgemäß ist das Singulett in (9) verschwunden.

Die olefinischen Protonen des Cyclohexenringes sind zu einem Multiplett bei $\tau = 3.93$ aufgespalten, welches in den Vergleichssubstanzen als Triplet oder Quadruplett wiederkehrt. Wegen der allgemein schlechten Auflösung von Brückenkopf-Protonen (hier bei $\tau = 6.76$ bzw. 7.17) ist das Multiplett des Wasserstoffs an der Cyclohexen-Doppelbindung nicht ohne weiteres im Feinbau zu deuten. Ähnliche Multipletts finden sich in dem gut untersuchten Bicyclo-[2.2.1]hepten-System¹⁸.

Die chemische Verschiebung der aliphatischen Protonen des Cyclobutenringes geben WIBERG und NIST zu etwa 7.5τ an. Das scharfe Dublett bei 6.90τ fehlt in anderen DIELS-ALDER-Addukten und liefert damit die Zuordnung zu e.

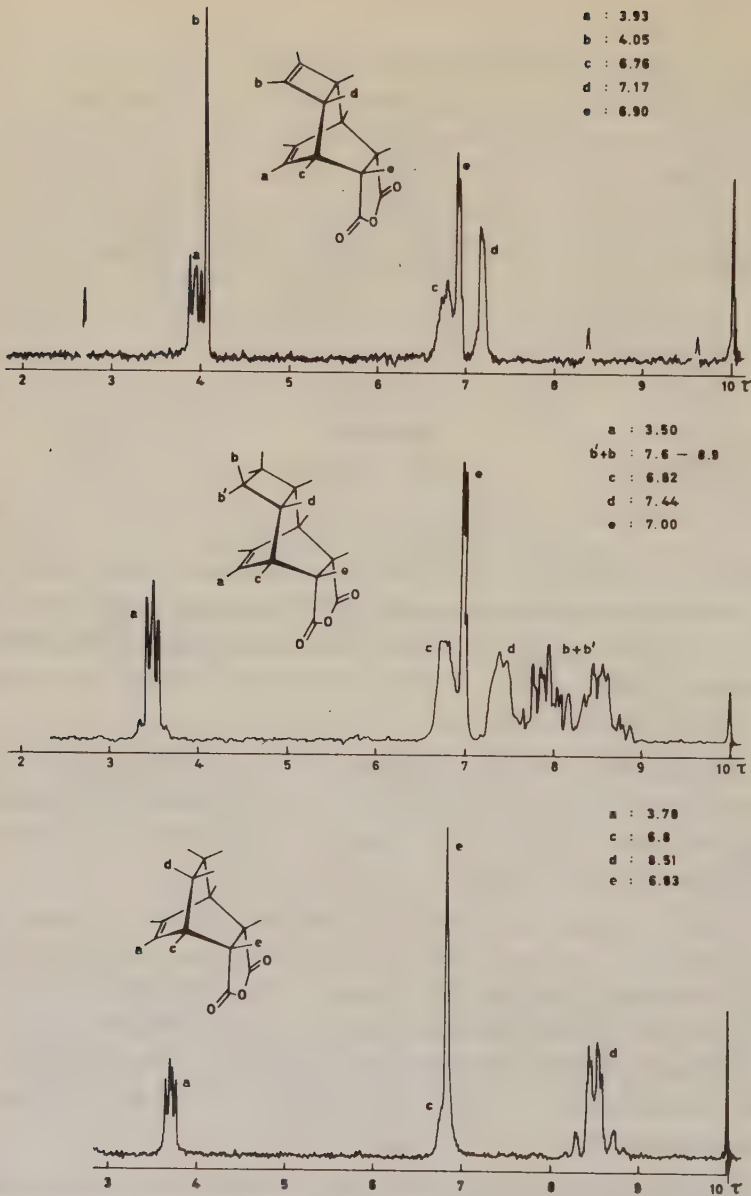


Abb. 2 Kernresonanzspektrum des Addukts (7) von Cyclooctatetraen und Maleinsäureanhydrid in Deuteriochloroform bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard.
(Lösungsmittel-Verunreinigung bei 2.68, 8.37 und 9.60 τ)
Zum Vergleich die Dihydroverbindung (9) und das Addukt (11) aus Cyclohexadien-1.3 und Maleinsäureanhydrid.

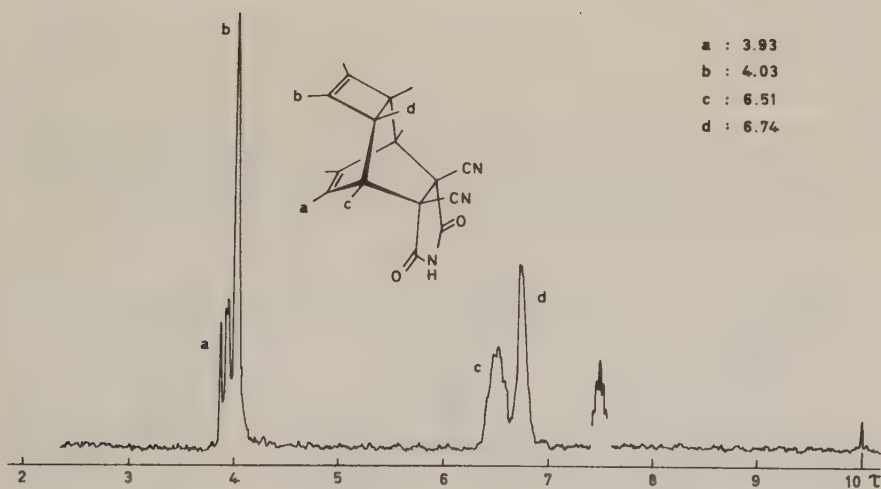
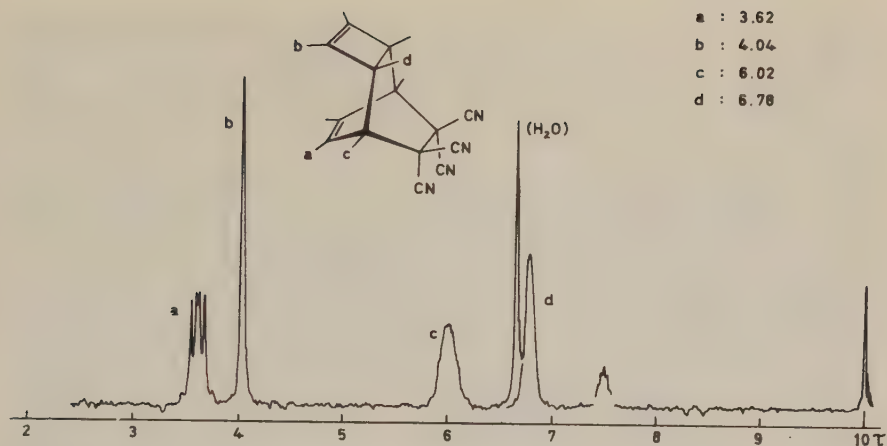


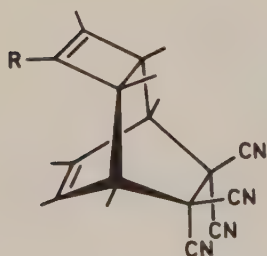
Abb. 3 Kernresonanzspektren der Addukte (14) und (17) von Cyclooctatetraen und Tetracyanäthylen bzw. Dicyanmaleinsäure-imid in Deuterodimethylsulfoxid bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard (70°)
(Lösungsmittelverunreinigungen bei 6.67 und 7.50 τ)

2. Tetracyanäthylen

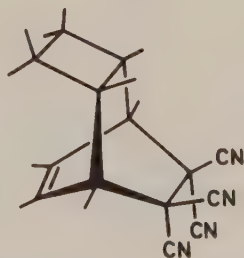
Das Addukt (14) aus Cyclooctatetraen und Tetracyanäthylen wurde kurz nach Beginn der eigenen Arbeiten beschrieben. SCHEINER und VAUGHAN ¹⁹ erhielten 63% mit Schmp. 249°; außer der Elementaranalyse findet sich keine konstitutionelle Sicherung.

Bei der Umsetzung in siedendem Dioxan erhielt ich 92% eines Präparates mit Zers.-P. 240–241,5°. Abbauprobe durch Oxydation oder Verseifung verliefen wenig ermutigend. Dagegen führte die katalytische Hydrierung zu einem einheitlichen Dihydroderivat (16), welches mit dem Addukt aus Tetracyanäthylen und Bicyclo[4.2.0]octadien ²⁰ identisch war. Eine Weiterhydrierung war zwar zu erzielen, jedoch führte die langsame Aufnahme von ca. zwei weiteren Molen H₂ in Dimethylformamid bei 70° zu stark gefärbten Ölen. Möglicherweise ist die Cyclohexen-Doppelbindung räumlich behindert. Beim Maleinsäureanhydrid-Addukt zeigen die beiden Hydrierungsschritte ein Geschwindigkeitsverhältnis von 20:1 ⁹.

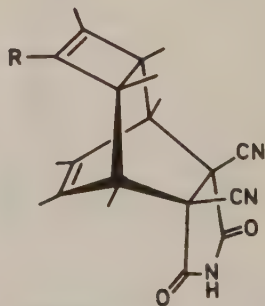
Das NMR-Spektrum ist zur Bestimmung der Doppelbindungszahl wesentlich zuverlässiger (Abb. 3). Für das Tetracyanäthylen-Addukt zeigt es klar das Quadruplett der Cyclohexen-Protonen a und das Singulett der Cyclobuten-Protonen b. Die Aufteilung in die Signale von 4mal 2 Protonen und deren splitting sind ähnlich wie bei (7); an der Konstitution sind kaum Zweifel möglich.



(14) R = H
(15) R = C₆H₅



(16)



(17) R = H
(18) R = C₆H₅

3. Dicyanmaleinsäure-imid

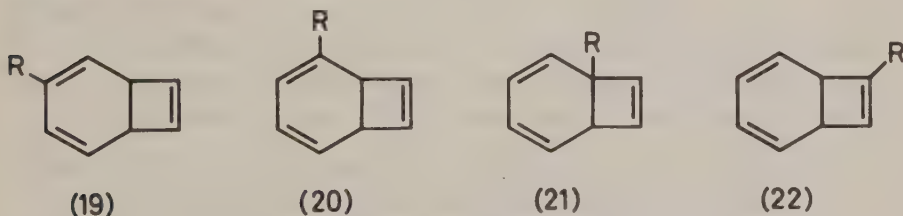
Beim Addukt Cyclooctatetraen/Dicyanmaleinsäure-imid (17), zu 87% erhalten, wurde auf jeden chemischen Beweis der Konstitution verzichtet. Das NMR-Spektrum (Abb. 3) schließt sich mit der Aufteilung in je 2 Paare vinyllischer und gesättigter Protonen dem gewohnten Bild an. Merkwürdigerweise wurde für den Imidwasserstoff bis herunter zu $\tau = -7$ kein eindeutiges Signal gefunden. Vielleicht tritt eine bei NH zuweilen beobachtete Verschmierung des Signals ein, so daß es sich nicht mehr genügend vom Untergrund abhebt. Beim Vergleich der Spektren von (14) und (17) wird man gewahr, daß sich die Änderungen nur auf die Signale von a und c beziehen, während b und d nahezu unverändert bleiben. Offensichtlich ist die Abschirmwirkung der beiden endständigen Cyangruppen geringer als diejenige der Acylimidgruppe in (17). Damit kann auch der Additionssinn des Dienophils im Sinne des Formelbildes als gesichert gelten.

b) Addukte des Phenylcyclooctatetraens

1. Maleinsäureanhydrid

Das DIELS-ALDER-Addukt aus Phenylcyclooctatetraen und Maleinsäureanhydrid fand sich bereits von COPE und KINTER beschrieben²¹. Ihre Angaben, Ausbeute 92% und Schmelzpunkt 171-172° (Lit. 173-174°), ließen sich bestätigen. Die Autoren verzichteten auf eine Strukturdiskussion.

Man kann a priori vier verschiedene Addukte erwarten, die sich bezüglich der Stellung des Phenylkerns unterscheiden. Sie würden sich von folgenden Valenztautomeren ableiten:

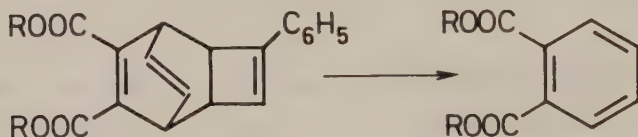


Das Maleinsäureanhydrid-Addukt erwies sich jedoch als einheitlich. Einen ersten Hinweis auf den Ort der Phenylsubstitution gab das UV-Spektrum

(Abb. 4) in Dioxan. Die Absorptionsbande bei 260 m μ (ϵ = 18 000) ist gegenüber der des Styrols (250 m μ , ϵ = 11 800) bathochrom verschoben.

Nach der Aufnahme von 1 Mol katalytisch erregten Wasserstoffs blieb die Hydrierung stehen. Das zu 93% isolierte Dihydroderivat zeigt ein gänzlich anderes UV-Spektrum. Die um zwei Zehnerpotenzen geringere Absorption im 260-m μ -Bereich entspricht in erster Näherung der des Phenylcyclobutans²². Da vom unsubstituierten Addukt bekannt ist, daß zuerst der Cyclobuten-Ring hydriert wird, sind Formel (8) für das Addukt und Formel (10) für das Dihydroderivat wahrscheinlich.

Das Addukt aus Phenyl-cyclooctatetraen und Acetylendicarbonsäure-dimethylester, selbst nicht isoliert, erlitt bei 240° eine Retro-DIELS-ALDER-Spaltung. Alkalische Hydrolyse erbrachte 69% Phtalsäure. Damit ist gezeigt, daß das Diensystem im bicyclischen Valenztautomeren nicht phenylsubstituiert ist.



Das NMR-Spektrum (Abb. 5) bestätigt Formel (8) und läßt keinen Zweifel bezüglich des Orts der Phenyl-substitution. Das olefinische Signal gegen 4 τ verhält sich zum aromatischen in der Protonenzahl wie 3:5. Innerhalb der Signale der Olefinprotonen hebt sich das Cyclobuten-Singulett klar aus dem breiten Multipllett der Protonen a und a' ab. Die Fläche des Singulettts entspricht nur mehr einem Proton. Anstelle des zweiten, verglichen mit (7), muß sich also der Phenylrest befinden.

Die durch die Substitution entstandene Unsymmetrie wirkt sich in den Signalen aller Protonen in räumlicher Nähe aus. Die Banden der Protonen c und d "fließen auseinander"; lediglich die e-Wasserstoffe sind genügend weit entfernt und weisen keine unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auf.

Im NMR-Spektrum (Abb. 5) des hydrierten Addukts (10) ist das 4-Ring-Singulett verschwunden. Das Auseinanderrücken der Triplettts der beiden Cyclohexen-Protonen weist auf eine exo-Hydrierung des 4gliedrigen Ringes. Im diamagnetischen Abschirmfeld des Phenyls wandert das Signal des Protons a um ca. 0.4 τ nach höherem Feld. Der Vergleich der Spektren von (8) und (10) macht auch die Zuordnung der Signale f und g eindeutig.

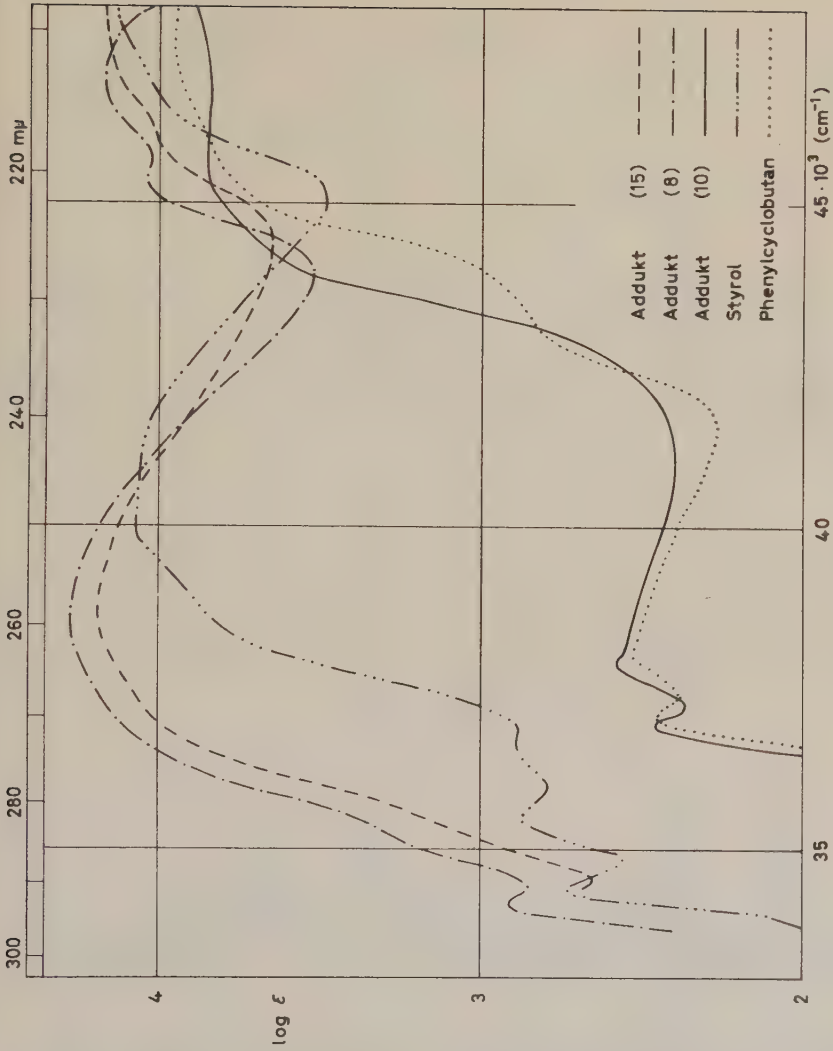


Abb. 4

UV-Absorption in Dioxan der Addukte des Phenyl-cyclooctatetraens mit Tetracyanäthylen (15) und Maleinsäureanhydrid (8). Daneben das hydratisierte Maleinsäureanhydrid-Addukt (10) und Vergleichsspektren (15) abweichend in Äthanol

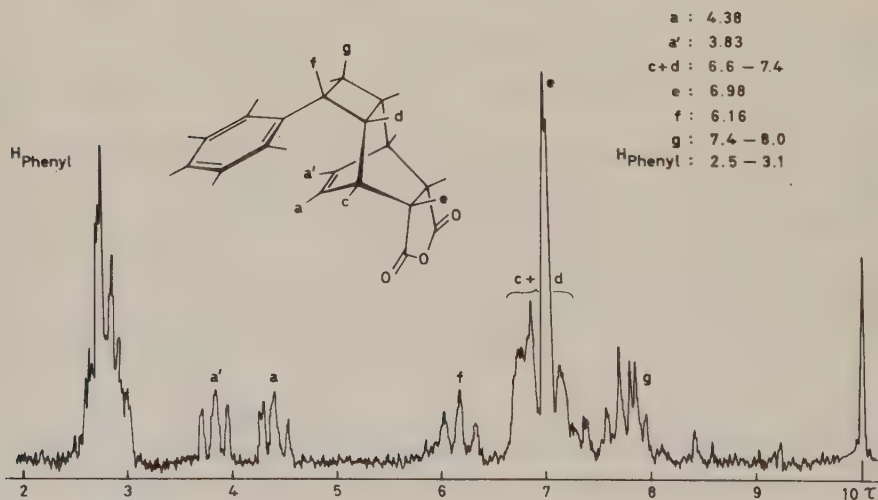
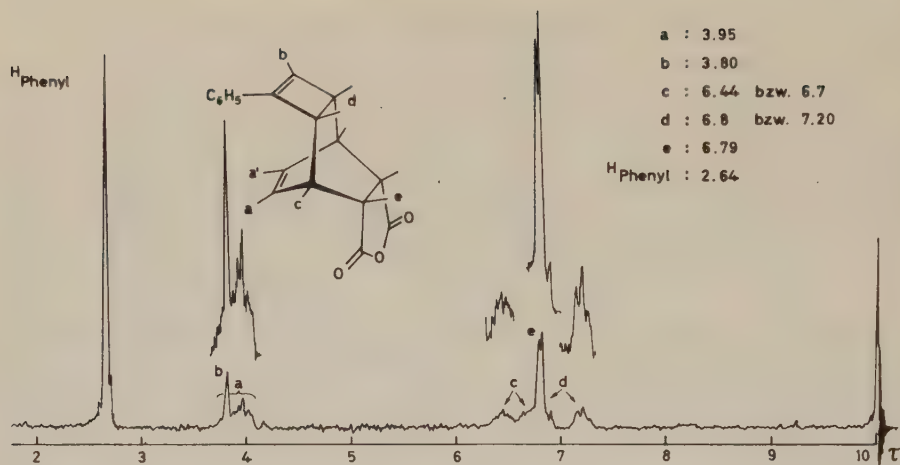


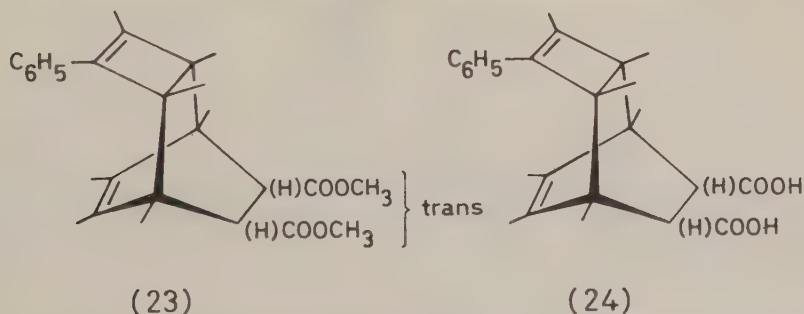
Abb. 5 Kernresonanzspektren des Addukts (8) von Phenylcyclooctatetraen und Maleinsäureanhydrid und des Dihydroderivats (10) in Deuteriochloroform bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard

Bemerkenswert ist der Übergang des Phenylprotonen-Singulett in (8) in eine komplexe Multiplettstruktur in (10). Es ist nicht sicher, ob allein die Long range-Koppelung mit f dafür verantwortlich ist. Vermutlich erleiden die "beiden Seiten" des drehungsbehinderten Phenyls in verschiedener Umgebung unterschiedliche Abschirmung. Damit werden alle 5 Phenylwasserstoffe in der chemischen Verschiebung verschieden.

2. Fumarylchlorid

Das Fumarylchlorid-Addukt überführte ich zur Identifizierung in den entsprechenden Dimethylester. Das Rohprodukt wurde im Hochvakuum destilliert (84%) und zeigte im NMR-Spektrum (Abb. 6) zwei Isomere annähernd im 1:1-Verhältnis. Dieser Wert ließ sich aus den Methylpeaks der Esterfunktionen ermitteln. Durch Kristallisieren aus Methanol ließ sich ein Stereoisomeres (23) mit Schmp. 112-115° erhalten. Das NMR-Spektrum in Abb. 6 zeigt unter den Vinylprotonen ein Singulett und ein Multiplett im 1:2-Verhältnis.

Der Dimethylester aus dem Fumarylchlorid-Addukt ist ein Epimeres des Diesters aus dem Maleinsäureanhydrid-Addukt. Durch gleiche Behandlung der beiden Ester mit Natriummethylat in Methanol und anschließende alkalische Verseifung konnte ich, wenn auch in geringer Ausbeute, die gleiche Dicarbonsäure (24) erhalten. Deren Konfiguration wurde nicht ermittelt.



3. Tetracyanäthylen

Das Tetracyanäthylen-Addukt (15) ließ sich zu 94% isolieren. Hydrierversuchen widerstand es hartnäckig. Durch das UV-Spektrum wird (15) ebenfalls als Styrolderivat ausgewiesen (Abb. 4). Als Besonderheit des NMR-Spektrums (Abb. 7) fällt die klare Trennung der aliphatischen Protonen auf.

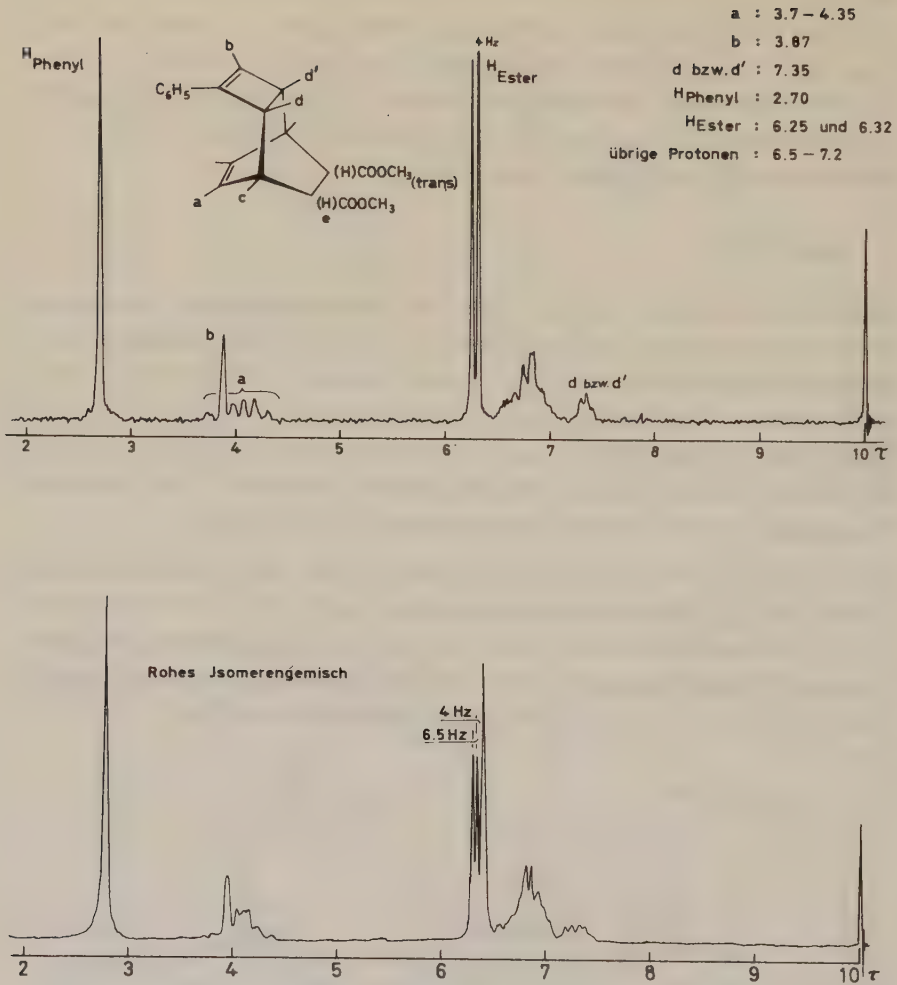


Abb. 6 Kernresonanzspektrum des Diesters (23) mit Schmp. 112-115° aus dem Addukt von Phenyl-cyclooctatetraen und Fumarylchlorid in Deuteriochloroform bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard; zum Vergleich darunter das rohe Isomerengemisch

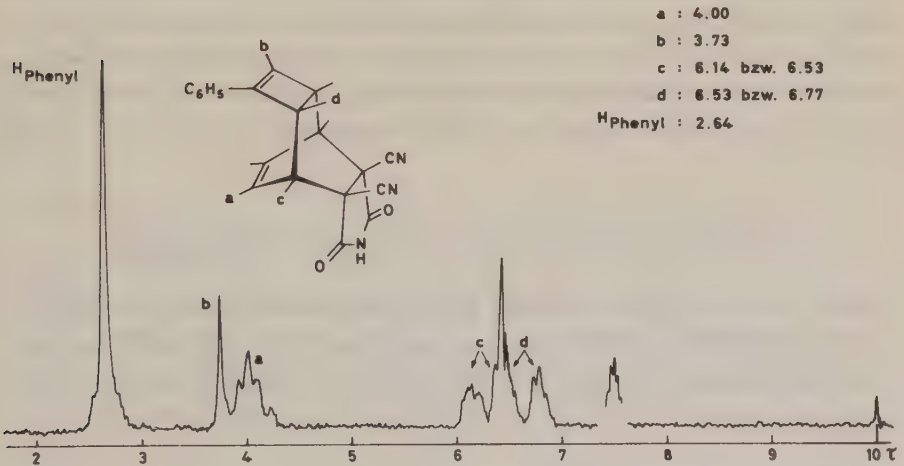
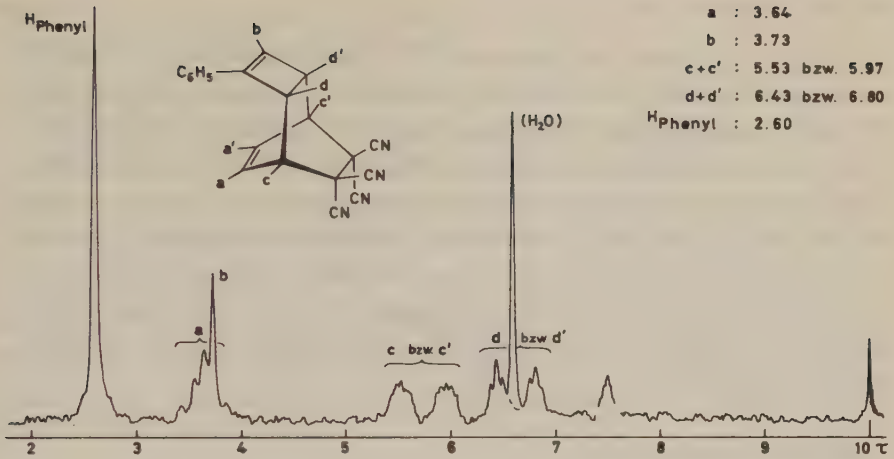


Abb. 7 Kernresonanzspektren der Addukte (15) und (18) von Phenyl-cyclo-octatetraen und Tetracyanäthylen bzw. Dicyanmaleinsäure-imid in Deuterodimethylsulfoxid bei 60 MHz mit Tetramethylsilan als innerem Standard (70°)
(Lösungsmittelverunreinigungen bei 6.62 und 7.50 τ)

Die mangelnde Bandenfeinstruktur erlaubt allerdings keine Aussagen über die Koppelungskonstanten.

Da Tetracyanäthylen zu den reaktivsten der verwendeten Dienophile gehört, wurde das Rohaddukt (97% Ausbeute) auf sterische Einheitlichkeit geprüft. Dazu wurden die Amplitudenverhältnisse der NMR-Banden im Vinylbereich bestimmt. Der Vergleich mit einer umkristallisierten Probe ergab im Mittel keine Abweichung. Gemessen am Phenylsignal, wies das Rohprodukt sogar ein geringes Defizit (4%) für das Singulett auf, während sich die Anwesenheit von Isomeren entgegengesetzt bemerkbar machen müßte. Auf die wichtige Frage, warum Phenyl-cyclooctatetraen mit Dienophilen einheitliche Addukte bildet, die stets den Phenylrest an der Cyclobuten-Doppelbindung tragen, kommen wir auf S. 44 zurück.

4. Dicyanmaleinsäure-imid

Ein Addukt (18) mit Dicyanmaleinsäure-imid wurde zu 93% isoliert. Das NMR-Spektrum (Abb. 7) weist nach dem bisherigen keine Besonderheiten auf. Wie bei (17) war kein Imidowasserstoff zu finden. Ebenso stellt man beim Übergang von (15) her keine Änderung der Resonanzfeldstärke für die 4-Ring-Protonen fest, ein Hinweis auf die endo-anti-Konfiguration.

III. Kinetik als Nachweis eines vorgelagerten Gleichgewichtes

Im vorangehenden Kapitel wurde die Möglichkeit diskutiert, daß die DIELS-ALDER-Reaktion des Cyclooctatetraens über Bicyclo[4.2.0]octatrien als Zwischenstufe abläuft. Die Kinetik der Adduktbildung wird diese Annahme im folgenden beweisen.

a) Methodisches

1. Dilatometrie

Um DIELS-ALDER-Reaktionen kinetisch zu verfolgen, haben sich vor allem zwei Methoden bewährt¹³. Da während des Umsatzes, summarisch betrachtet, zwei konjugierte Doppelbindungen verschwinden, könnte man den Fortgang der Reaktion an der Änderung der UV-Absorption erkennen. Diese Methode erwies

sich jedoch in unserem Falle als zu empfindlich gegenüber Nebenreaktionen. Nebenprodukte färbten schon in winzigen Konzentrationen die Reaktionslösungen intensiv, noch dazu unreproduzierbar.

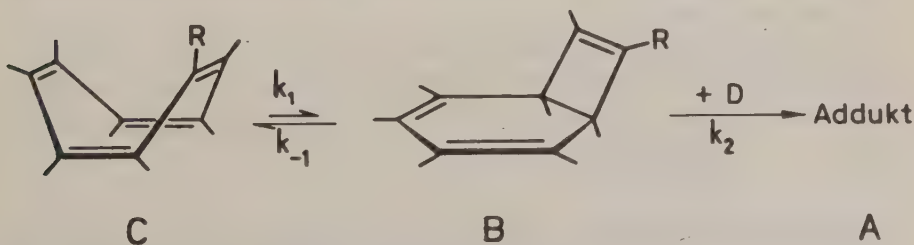
Deshalb wurde als Methode die Dilatometrie gewählt. Sie beruht darauf, daß sich das Volumen einer Reaktionslösung während der Reaktion proportional zum Umsatz ändert. Reaktionen, bei denen sich mehrere Molekeln zu einer einzigen vereinigen, sind stets mit Volumenkontraktion verbunden. Bei den DIELS-ALDER-Reaktionen des Cyclooctatetraens und des Phenyl-cyclooctatetraens beträgt diese etwa 50 ccm/Mol.

Die Apparatur besteht im Prinzip aus einem als Spirale ausgeführten Reaktionsgefäß mit einer aufgesetzten, mit Meßteilung versehenen Präzisionskapillare. Das Fallen des Meniskus der Reaktionslösung in der Kapillare bietet ein relatives Maß der Umsetzung.

Da die Reaktion schon beim Aufheizen des abgeschmolzenen Dilatometers im Thermostatenbad einsetzt, ist die Nullzeit nicht sauber definiert. Es sind daher nur solche Reaktionen exakter dilatometrischer Messung zugänglich, deren Halbwertszeiten nicht konzentrationsabhängig sind. Dies gilt nur für Reaktionen erster Ordnung. Die Verwendung eines ausreichenden Dienophil-Überschusses ließ die Cycloadditionen stets nahezu der pseudoersten Ordnung folgen.

2. Formalkinetik

Die Entscheidung darüber, ob die Bildung einer Zwischenstufe der DIELS-ALDER-Reaktion des Cyclooctatetraens vorgelagert ist, kann, wie sich zeigte, dadurch herbeigeführt werden, daß man k_d , die pseudomonomolekulare RG-Konstante der Adduktbildung, als Funktion der Dienophilkonzentration $[D]$ bestimmt. Zur Verdeutlichung der RG-Konstanten diene nachstehendes Schema:



Wir haben es also mit der Kombination eines Gleichgewichtssystems erster Ordnung mit einer Folgereaktion zweiter Ordnung zu tun. Die vollständige Ableitung für die zeitlichen Änderungen der Konzentration der Komponenten und des Produkts bei beliebigen k_1 , k_{-1} und k_2 wurde von SUTER und MILNE beschrieben²³. Die integrierte Geschwindigkeitsgleichung erscheint als in der Ableitung und Handhabung schwerfällige Summe zweier Exponentialfunktionen:

$$[A] = c_1 \cdot e^{rt} + c_2 \cdot e^{st} + a$$

wobei
$$c_1 = \frac{k_2 [D] [C_0] + as}{r - s}; \quad c_2 = \frac{k_2 [D] [C_0] + ar}{s - r}$$

und
$$a = [C] + [B] + [A]$$

$$2r = -(k_1 + k_{-1} + k_2 [D]) - \sqrt{(k_1 + k_{-1} + k_2 [D])^2 - 4k_1 k_2 [D]}$$

$$2s = -(k_1 + k_{-1} + k_2 [D]) + \sqrt{(k_1 + k_{-1} + k_2 [D])^2 - 4k_1 k_2 [D]}$$

Sollte Cyclooctatetraen tatsächlich nach dem obigen Schema über (3) reagieren, so muß $k_{-1} \gg k_1$ sein. Andernfalls stünde der Kohlenwasserstoff mit einer beträchtlichen Konzentration des Valenztautomeren im Gleichgewicht. Die Gleichung von SUTER und MILNE reduziert sich dann auf den Ausdruck (III) in integrierter Form. Es bedeutet jedoch einen großen Umweg, von der Tatsache $k_{-1} \gg k_1$ erst am Schluß der Rechnung Gebrauch zu machen.

Die Ungleichung erlaubt nämlich die Anwendung des BODENSTEIN-Theorems²⁴, was die Ableitung von (III) wesentlich vereinfacht. Dabei spielt das Bicyclooctatrien B die Rolle des Zwischenstoffs, dessen Konzentrationsänderung im Verlauf der Reaktion klein ist verglichen mit derjenigen der Komponenten und Produkte. Im Zeitdifferential werden die gebildeten und verschwindenden Mengen an B gleichgesetzt:

$$[C]k_1 \cdot dt = [B](k_{-1} + [D]k_2)dt \quad (I)$$

bzw.
$$\frac{[C]k_1}{[B](k_{-1} + [D]k_2)} = 1 \quad (II)$$

Die differentielle Adduktbildung $d[A]$ oder, was auf das Gleiche herauskommt,

- d[C] ist dann aber

$$\begin{aligned} -d[C] &= k_2 \cdot dt [B] \cdot [D] = k_2 \cdot dt [B] \cdot [D] \frac{[C]k_1}{[B](k_{-1} + [D]k_2)} \\ &= dt [C] \frac{k_1 k_2 [D]}{k_{-1} + [D]k_2} \end{aligned} \quad (III)$$

Wird das Dienophil in großem Überschuß eingesetzt, ist [D] eine Konstante. Die Differentialgleichung enthält danach nur noch eine echte Variable C, die zudem in linearer Beziehung zu ihrem Differential steht. Das heißt aber nichts anderes, als daß die Adduktbildung stets der ersten oder pseudoersten Ordnung bezüglich Cyclooctatetraen erfolgt. Die entsprechende, im Dilatometer beobachtete Geschwindigkeitskonstante, im folgenden k_d genannt, ergibt sich dann zu

$$k_d \equiv - \frac{d[C]}{dt} \cdot \frac{1}{[C]} = k_1 \cdot \frac{k_2 [D]}{k_{-1} + k_2 [D]} \quad (IV)$$

Zur Auswertung der Messungen, Wertepaaren von Ablesezeit und Meniskusstand h_t , wird die Diff.-Gleichung integriert.

$$k_d \cdot t = - \ln \frac{[C]}{[C_0]} \quad (V)$$

bzw.
$$k_d = \frac{2.303}{t} \cdot \log \frac{[C_0]}{[C]} \quad (VI)$$

Bezeichnet man mit h_∞ den Meniskusstand am Ende der Reaktion, so ist wegen $h_t - h_\infty \sim [C]$

$$k_d = \frac{2.303}{t} \cdot \log \frac{h_0 - h_\infty}{h_t - h_\infty} \quad (VII)$$

Immer großen Überschuß an Dienophil vorausgesetzt, sollte eine graphische Darstellung $\log((h_0 - h_\infty)/(h_t - h_\infty))$ gegen t Punkte einer Geraden liefern, aus deren Steigung man entnimmt

$$k_d = 2.303 \cdot \operatorname{tg} \alpha \quad (VIII)$$

Da bezüglich h_0 noch keine Bedingung besteht, ist der Beginn der Beobachtung frei wählbar. Das ist im Hinblick auf die angewandte Methode sehr vorteilhaft,

wenn nicht notwendig. Wegen der erforderlichen Temperaturkonstanz ist es ja nicht möglich, sofort beim Start der Reaktion mit den Messungen anzufangen.

Wir kommen nun zu der Abhängigkeit $k_d = f([D])$. Die rechte Seite der Gleichung (IV) enthält als Parameter drei Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_{-1} und k_2 . k_d hängt in charakteristischer Weise vom Verhältnis $k_2 [D]/k_{-1}$ ab, weshalb 3 Fälle unterschieden werden müssen.

Fall 1: Ist $k_2 [D]$ klein gegenüber k_{-1} , so kann gesetzt werden:

$$k_d = k_1 \cdot \frac{k_2 [D]}{k_{-1}} \quad (\text{IX})$$

f stellt dann eine lineare Funktion dar, die bei vergleichsweise reaktionsträgen Dienophilen (kleines k_2) oder geringen Konzentrationen (kleines $[D]$) zu erwarten ist. Da eine normale DIELS-ALDER-Reaktion ohne Zwischenstoff ebenfalls eine lineare Abhängigkeit des k_d von $[D]$ zeigt, läßt sich mit langsamen Dienophilen keine Entscheidung zugunsten einer Valenztautomerie treffen. Der einzige Hinweis, der für die Existenz eines Zwischenstoffs zu gewinnen wäre, besteht in der Beobachtung einer für das entsprechende System ungewöhnlich kleinen Geschwindigkeitskonstanten.

Fall 2: Ganz andere Verhältnisse liegen vor bei $k_2 [D] \gg k_{-1}$, d.h. bei sehr reaktivem Dienophil bzw. bei hoher Konzentration. Der Ausdruck für k_d vereinfacht sich dann zu:

$$k_d = k_1 \quad (\text{X})$$

Gleichung (X) besagt insbesondere, daß das Dienophil, wenn nur in ausreichender Menge vorhanden, nicht mehr in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht; k_d sollte dazu unabhängig von der Natur des Dienophils sein. Dieses Verhalten bedeutet, daß nunmehr die Valenzisomerisierung der allein geschwindigkeitsbestimmende Schritt geworden ist. Jedes Molekül C, welches sich zu B umlagert, wird sofort vom Dienophil abgefangen. Die Gesamtgeschwindigkeit ist somit nur von der Nachlieferung von B (k_1) abhängig.

Fall 3: Sind k_{-1} und $k_2 [D]$ von ähnlicher Größe, so ergibt die graphische Darstellung von k_d , gegen steigende Konzentration D aufgetragen, eine Kurve, die vom Koordinatenschnittpunkt ausgeht und gegen die Abszissenachse konkav

durchgebogen ist; mit steigender Konzentration nähert sie sich asymptotisch dem Wert k_1 . Zur Prüfung, ob der Verlauf der Krümmung einer experimentell ermittelten Kurve mit der Theorie übereinstimmt, formt man den Ausdruck (IV) zweckmäßig um. Man multipliziert die Gleichung mit dem Nenner des Bruches und dividiert anschließend durch $k_2 [D]$:

$$\left(\frac{k_{-1}}{k_2 [D]} + 1\right)k_d = k_1 \quad (\text{XI})$$

$$\text{oder anders: } k_d = k_1 - \frac{k_{-1}}{k_2} \cdot \frac{k_d}{[D]} \quad (\text{XII})$$

Die lineare Beziehung zwischen k_d und der neuen Variablen $k_d/[D]$ läßt sich bequemer handhaben. Bei graphischer Darstellung ergibt sich eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt k_1 und der Steigung

$$\text{tg } \beta = -k_{-1}/k_2 \quad (\text{XIII})$$

b) Kinetische Befunde

Cyclooctatetraen bzw. sein Phenylderivat wurden mit Dienophilen in diversen Lösungsmitteln umgesetzt. Wie die Geraden in der Auftragung nach Glg. (VII) (Abb. 24-39) erweisen, sind die DIELS-ALDER-Reaktionen bei genügendem Überschuß des Dienophils pseudoerster Ordnung bezogen auf die Kohlenwasserstoffe.

Als Dienophile steigender Aktivität standen zur Verfügung: Maleinsäureanhydrid, Fumarylchlorid, Perfluorcyclobutanon, Tetracyanäthylen und Dicyanmaleinsäure-imid. Diese Reagenzien sind nach SAUER¹³ besonders reaktive Dienophile. Zum Vergleich seien k_2 -Werte für DIELS-ALDER-Reaktionen bei 20° in Dioxan mit Cyclopentadien angegeben.

Dienophil	k_2 (l/Mol·sec)
Tetracyanäthylen	430
Fumarylchlorid	5
Maleinanhydrid	0.056

Bei substituierten Butadienen übertrifft die RG-Konstante von Dicyanmaleinsäure-imid die des Tetracyanäthylens um etwa eine halbe Zehnerpotenz¹³.

1. Cyclooctatetraen

Die notwendige Beschränkung auf hochreaktive Dienophile wurde an der Umsetzung des Cyclooctatetraens mit Maleinsäureanhydrid in Chlorbenzol bei 140° deutlich. Die Temperatur kann höher als der Siedepunkt des Solvens gewählt werden, da im geschlossenen Gefäß gearbeitet wird. In Abb. 8 sind die ermittelten RG-Konstanten pseudoerster Ordnung, oben als k_d definiert, gegen die Maleinsäureanhydrid-Konzentration aufgetragen. Der Zusammenhang ergibt sich als nahezu linear. Maleinsäureanhydrid ist als Abfangreagens zu langsam, obwohl es in der Aktivitätsskala der Dienophile schon einen beachtlich hohen Platz einnimmt. Hier läßt sich also kein Beweis für eine Zwischenstufe herleiten.

Die Umsetzungen des Cyclooctatetraens mit Tetracyanäthylen und Dicyanmaleinsäureimid sind schon bei 100° in Dioxan bzw. Äthylacetat meßbar. Das Diagramm in Abb. 9 zeigt nichtlineare Abhängigkeiten, wie sie für den Fall vergleichbarer Geschwindigkeiten $B \rightarrow C$ und $B \rightarrow A$ gefordert werden. In Abb. 10 finden sich die k_d -Werte gegen $k_d/[D]$ aufgetragen. Die Punkte liegen annähernd auf der zu fordernden Geraden.

Der Ordinatenabschnitt k_1 sollte von der Natur des Dienophils unabhängig sein, also im gleichen Solvens konstant bleiben. Dieser Tatbestand ist nur in bescheidenem Maße erfüllt. Als Fehlerquellen kommen in Frage: a) Die Aktivität des Dienophils wurde mit der Konzentration (bis ca. 1 Mol/Liter) gleichgesetzt; b) Hohe Konzentrationen des Dienophils verändern die Natur des Lösungsmittels; c) Die später zu besprechende Bildung von Elektronendonator-Akzeptor-Komplexen kann das Gleichgewicht $(2) \rightleftharpoons (3)$ in seiner Lage beeinflussen.

Angesichts dieser Fehlermöglichkeiten ist die Übereinstimmung der Werte, 4.1 und $5.0 \cdot 10^{-4} (\text{sec}^{-1})$, noch recht zufriedenstellend. Für die Umsetzung mit Tetracyanäthylen in Dioxan und Äthylacetat sind die Ordinatenabschnitte nur um 8% verschieden. Die Übereinstimmung in k_1 ist nach Abb. 10 deutlich besser als die in der Steigung k_{-1}/k_2 .

Für die weitere Untersuchung wäre vielleicht ein noch reaktiveres Dienophil wünschenswert gewesen. Leider war das Azodicarbonsäure-N-phenyl-imid²⁵ bei der erforderlichen Temperatur nicht mehr stabil.

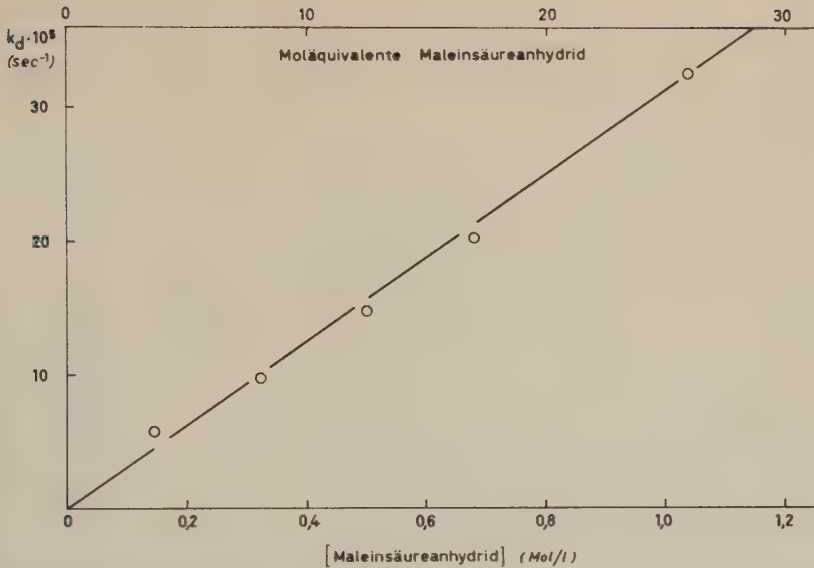


Abb. 8 RG-Konstanten der Umsetzungen des Cyclooctatetraens (40 mMol/l) mit Maleinsäureanhydrid in Chlorbenzol bei 140° in Abhängigkeit von der Dienophil-Konzentration

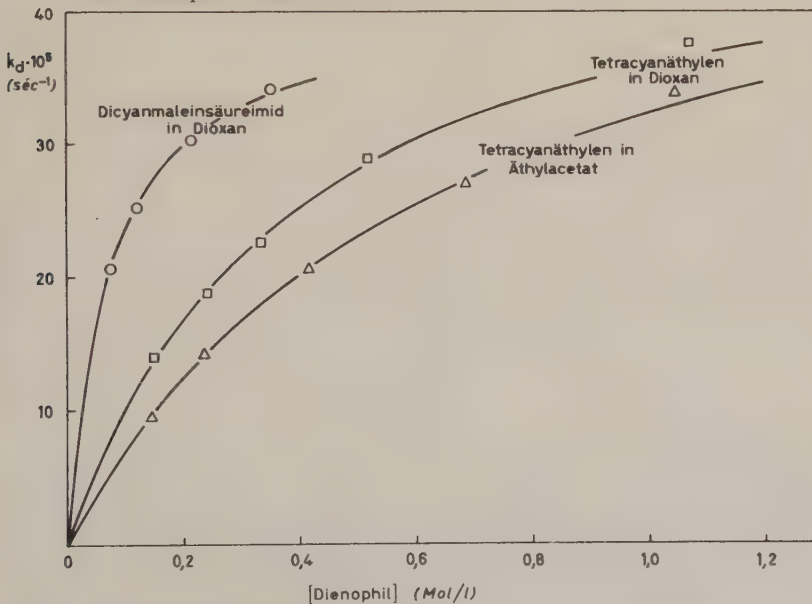


Abb. 9 RG-Konstanten der Umsetzungen des Cyclooctatetraens mit verschiedenen Dienophilen bei 100° in Abhängigkeit von der Dienophil-Konzentration. Die Konzentration von (2) betrug 40 mMol/l bei den Versuchen mit Tetracyanäthylen und 20 mMol/l bei denen mit Dicyanmaleinimid.

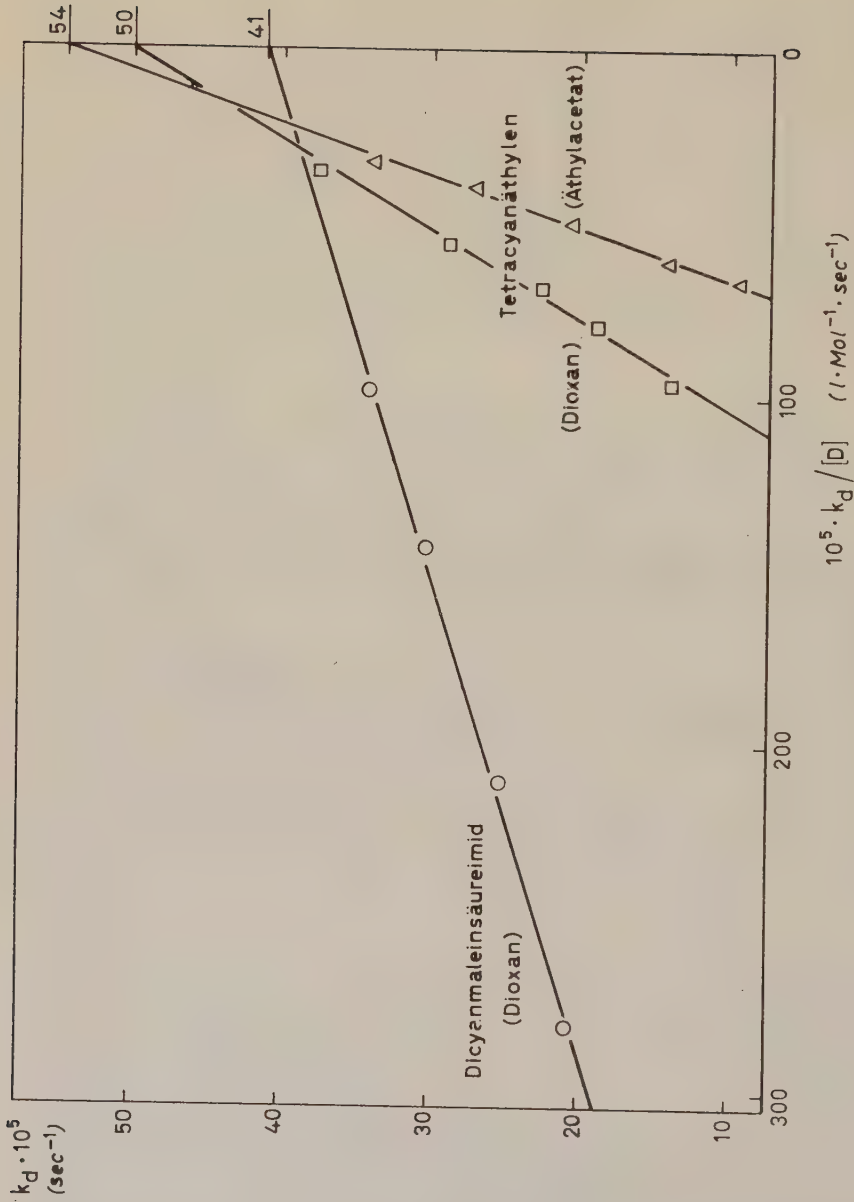


Abb. 10

RG-Konstanten der Umsetzung von Cyclooctatetraenen mit verschiedenen Dienophilen bei 100° im Bodenstein-Diagramm

Die in Abb. 9 wiedergegebenen Kurvenzüge wurden mit den aus Darstellung 10 erhaltenen k_1 und $\lg \beta = k_{-1}/k_2$ (Tabelle 1) berechnet.

Tabelle 1 Kinetik der Umsetzungen des Cyclooctatetraens mit Dienophilen

Lösungsm.	Temp.	Dienophil	$k_1 \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	k_{-1}/k_2 (Mol/l)
Dioxan	100°	Dicyanmaleinsäureimid	41	0.073
Dioxan	100°	Tetracyanäthylen	50	0.39
Äthylacetat	100°	Tetracyanäthylen	54	0.67
Dioxan	85.2°	Tetracyanäthylen	9.35	0.173
Dioxan	95.2°	Tetracyanäthylen	28.1	0.283
Dioxan	104.8°	Tetracyanäthylen	76	0.464

2. Phenylcyclooctatetraen

Während bei Cyclooctatetraen der Zwischenstoff schon nahe an der kinetischen Nachweisgrenze liegt, stellten sich für das Phenylderivat günstigere Verhältnisse heraus (Abb. 11). Hier sind die Cycloadditionen bereits bei 70° meßbar. Schon mit Maleinsäureanhydrid ist eine kleine Abweichung von der Linearität zu bemerken, die jedoch noch fehlerbedingt sein könnte. Das andere Extrem stellt Dicyanmaleinsäure-imid dar. Selbst mit nur 76 mMol/Liter ist es in der Lage, nahezu den gesamten Zwischenstoff aus dem Gleichgewicht mit Phenylcyclooctatetraen zu entfernen. Hier wird also das S. 26 geschilderte Extrem des Falles 2 fast erreicht; die Nachlieferung des Bicyclooctatriens mit k_1 wird zum allein RG-bestimmenden Schritt. Die Gerade des Bodenstein-Diagramms (Abb. 12) verläuft fast parallel zur Abszissenachse; das bedeutet $k_{-1} \ll k_2 [D]$.

Ähnlich liegt der Fall für das etwas weniger reaktive Tetracyanäthylen. Auch hier zeigen die k_d das "Plateauphänomen". Lediglich bei geringen Werten für $[D]$ fällt k_d ab. (In diesem Fall konnte man die Meßreihen, ähnlich wie im nächsten Abschnitt, nicht mehr streng pseudomonomolekular auswerten. Die Abänderung der Berechnung wird auf Seite 68 beschrieben). Daneben sind noch die Ergebnisse für Fumarylchlorid und Perfluorcyclobutanon aufgetragen. Beide Dienophile haben eine mittlere Aktivität und zeigen ebenfalls die charakteristische Kurvenkrümmung.

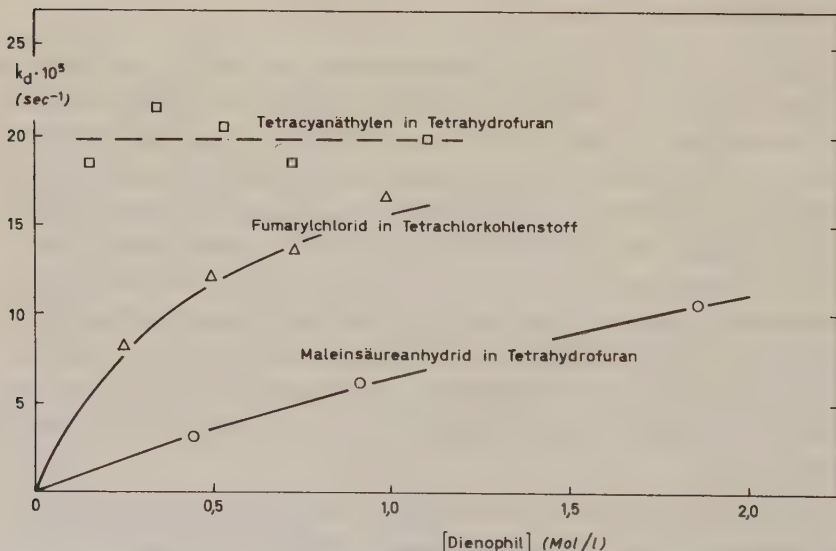
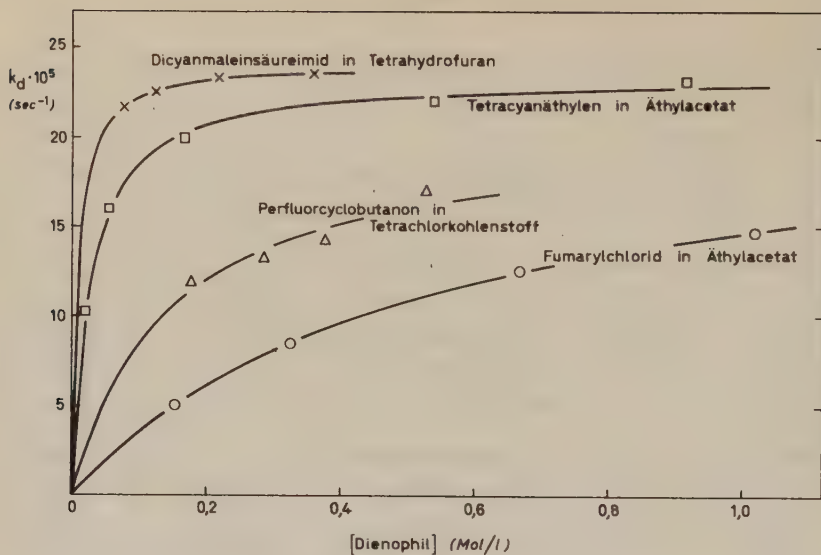


Abb. 11 RG-Konstanten der Umsetzungen des Phenylcyclooctatetraens mit verschiedenen Dienophilen bei 70° in Abhängigkeit von der Dienophil-Konzentration. Die Konzentration von Phenylcyclooctatetraen betrug 20 mMol/l bei den Versuchen in Äthylacetat bzw. mit Dicyanmaleinsäure-imid und 40 mMol/l bei allen übrigen Versuchen.

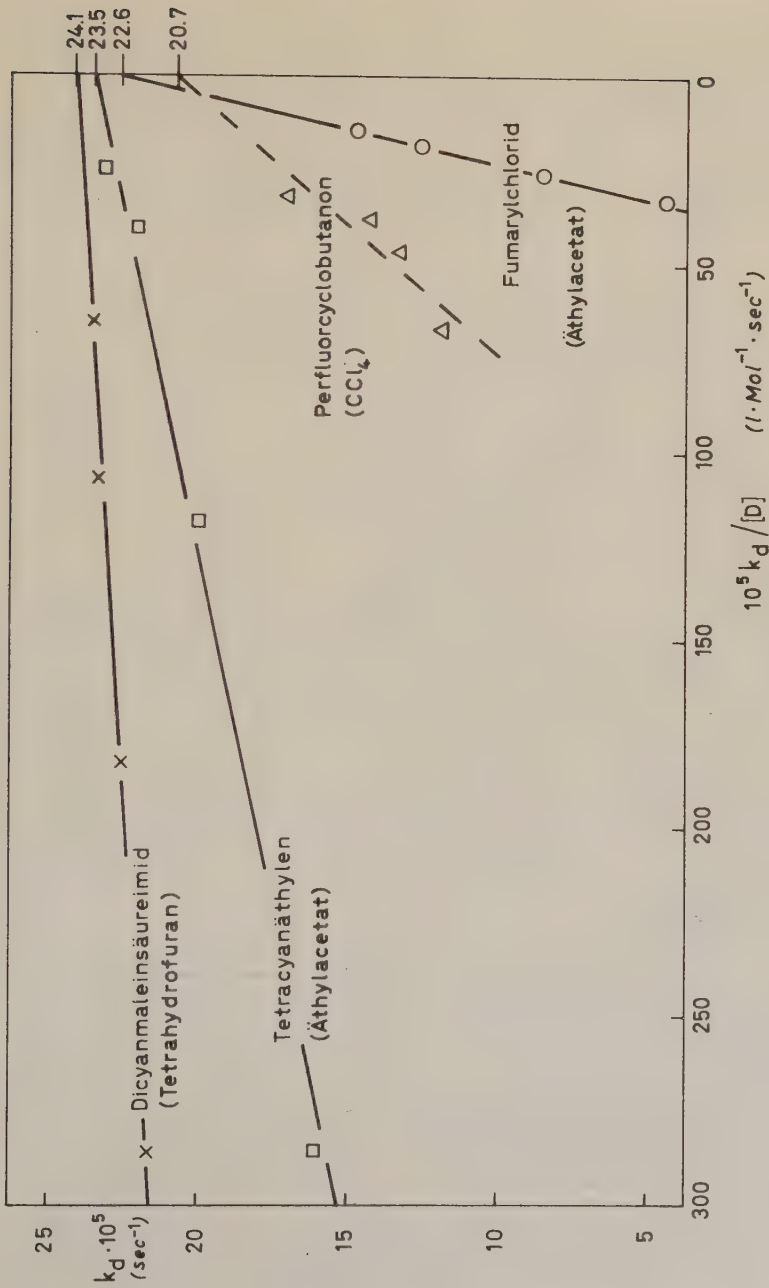


Abb. 12

RG-Konstanten der Umsetzung von Phenyl-cyclooctatetraen mit verschiedenen Dienophilen bei 70° im Bodenstein-Diagramm

Das Bodenstein-Diagramm 12 zeigt für k_d als Funktion von $k_d/[D]$ annähernd Linearität. Für Perfluorocyclobutanon in Tetrachlorkohlenstoff soll die gestrichelte Gerade andeuten, daß die geringe Präzision der Messung eine eindeutige Festlegung des k_1 nicht zuläßt. Für Dicyanmaleinimid, Tetracyanäthylen und Fumarylchlorid ist die Übereinstimmung der Ordinatenabschnitte, also die Unabhängigkeit des k_1 von der Natur des Dienophils, überraschend gut.

Tabelle 2 Kinetik der Umsetzung des Phenyl-cyclooctatetraens mit Dienophilen (bei 70°, falls nicht anders vermerkt)

Lösungsmittel	Dienophil	$k \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	k_{-1}/k_2 (Mol/l)
Tetrahydrofuran	Dicyanmaleinsäureimid	24.1	0.009
Tetrahydrofuran	Tetracyanäthylen	(20)	-
Äthylacetat	Tetracyanäthylen	23.5	0.027
Äthylacetat	Fumarsäuredichlorid	22.6	0.53
Tetrachlorkohlenstoff	Fumarsäuredichlorid	23.8	0.52
Tetrachlorkohlenstoff	Perfluorocyclobutanon	(20.7)	(0.15)
Äthylacetat (60.0°)	Tetracyanäthylen	7.41	0.0125
Äthylacetat (70.0°)	Tetracyanäthylen	22.8	0.0226
Äthylacetat (78.0°)	Tetracyanäthylen	52.2	0.0304

3. Aktivierungsparameter

Um weiteren Aufschluß über den Reaktionsschritt $C \rightarrow B$ zu erhalten, bestimmte man die EYRING-Parameter $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ aus der Temperaturabhängigkeit von k_1 . Die RG-Konstante k_1 wurde jeweils aus drei bis vier k_d -Messungen mit steigender Konzentration an Tetracyanäthylen extrapoliert (Abb. 13 und 14).

Die Extrapolation sollte umso genauer sein, je ausgedehnter der Konzentrationsbereich des Dienophils gewählt wird. Dem sind jedoch Grenzen gesetzt: Auf der einen Seite gestatten Löslichkeit und Aktivitäts-Änderungen keine höhere Dienophil-Konzentration als etwa 0.5 Mol/Liter. Auf der anderen Seite

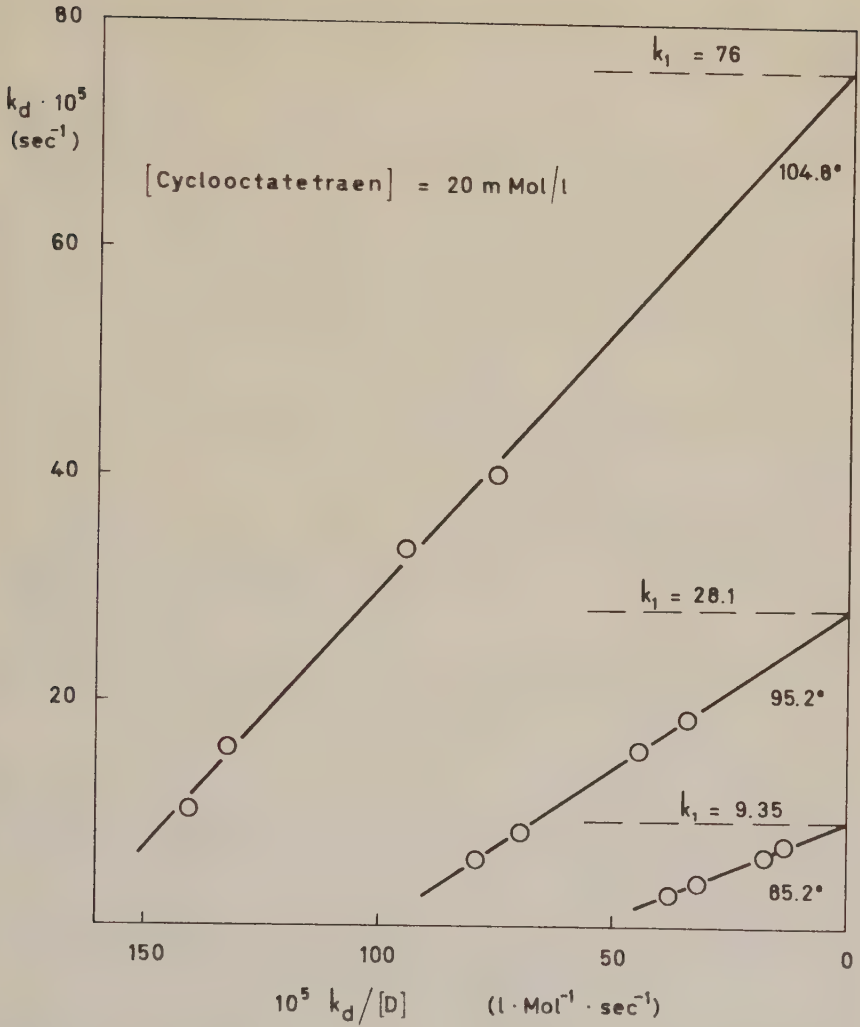


Abb. 13 RG-Konstanten der Umsetzungen des Cyclooctatetraens mit Tetracyanäthylen in Dioxan bei verschiedenen Temperaturen (Bodenstein-Diagramm)

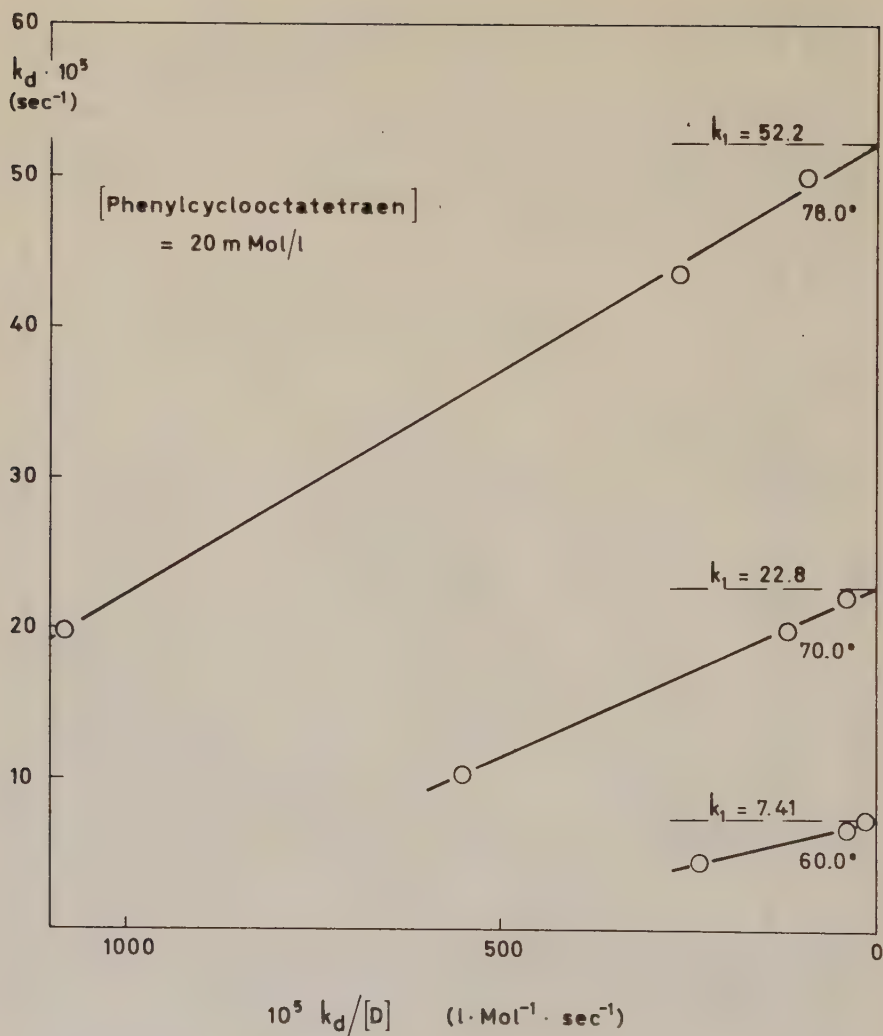


Abb. 14 RG-Konstanten der Umsetzungen des Phenyl-cyclooctatetraens mit Tetracyanäthylen in Äthylacetat bei verschiedenen Temperaturen (Bodenstein-Diagramm)

benötigte man für eine ausreichende Volumenänderung im Dilatometer mindestens $[COT] = 20 \text{ mMol/l}$. Es war notwendig, das Komponentenverhältnis bis auf 5:1 beim Cyclooctatetraen bzw. 2:1 beim Phenylcyclooctatetraen zu erniedrigen. Hier konnte die Berechnung der RG-Konstanten nicht mehr nach dem Gesetz der ersten Reaktionsordnung erfolgen. Es muß dann die reale Nullzeit verwendet werden, deren Unsicherheit den Fehler von k_d vergrößert. Der Effekt ist jedoch unwesentlich; und zwar aus folgendem Grund: Der Einfluß der Nullzeit wird dann bedeutend, wenn die Reaktionsordnung stärker von eins abweicht. Auf dem Plateau erfolgt aber die Adduktbildung wegen der Unabhängigkeit des k_d von $[D]$ immer nach der ersten Ordnung, bei beliebigem Komponentenverhältnis. Nur wenn man bei geringem Dienophil-Überschuß gegenüber k_1 relativ kleine k_d ermitteln will, treten Abweichungen von der ersten Ordnung auf. Diese waren unter den Versuchsbedingungen jedoch nicht sehr groß, wie die nur schwachen Krümmungen der Kurven in den Abb. 28 bis 33 zeigen. Bei kleinem k_d sind zudem die Nullzeit relativ, k_d absolut genauer. Im Endeffekt waren die Kinetiken bei kleinem Überschußverhältnis absolut immer noch weniger unsicher als die bei großem. Die Berechnung erfolgte nach der S. 68 abgeleiteten Beziehung.

Tabelle 3 Aktivierungsparameter für die Valenzisomerisierung von Cyclooctatetraen in Dioxan bzw. von Phenylcyclooctatetraen in Äthylacetat

Kohlenwasserstoff	E_A (kcal/Mol)	$\log A$	$\Delta H^\ddagger$ (kcal/Mol)	$\Delta S^\ddagger$ (Claus.)
Cyclooctatetraen	28.9	13.58	28.1	+ 1
Phenylcyclooctatetraen	25.2	12.41	24.5	- 4

Die Aktivierungsentropien sind gering, wie für eine innermolekulare Isomerisierung zu erwarten. Recht hoch liegen die Aktivierungsenthalpien. Jedenfalls sind diese sehr groß, verglichen mit der Doppelbindungsverschiebung nach ANET (14 kcal/Mol) ¹⁴, die wohl über eine gespannte Plankonfiguration des Cyclooctatetraens abläuft.

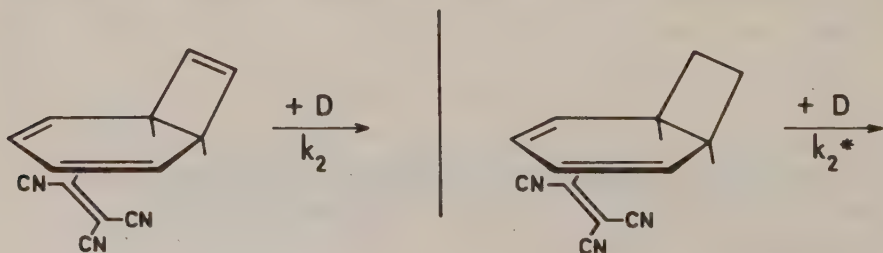
Die Aktivierungsparameter können wegen der Extrapolation von k_1 keine besondere Genauigkeit für sich beanspruchen. Die Abweichungen der Meßpunkte von einer Geraden in den Bodensteindiagrammen rühren hauptsächlich von

systematischen Fehlern her, die sich schlecht abschätzen lassen. Nimmt man an, das extrapolierte k_1 werde über den gemessenen Temperaturbereich gegenüber dem wahren k_1 zunehmend und insgesamt 5% einseitig verschoben, dann folgt daraus eine Unsicherheit von ± 0.7 kcal/Mol für $\Delta H^\ddagger$ bei Cyclooctatetraen. Im Falle des Phenyl-cyclooctatetraens ist die Extrapolation der k_d auf k_1 wesentlich genauer, da k_d bei der höchsten gemessenen Konzentration und Temperatur noch 95% von k_1 beträgt (bei Cyclooctatetraen demgegenüber nur 53%). Es wurde deshalb ein systematischer Fehler von 2.5% angesetzt. Die Unsicherheit von $\Delta H^\ddagger$ ergibt sich dann zu ± 0.3 kcal/Mol. Der Einfluß des Phenylkerns auf die Aktivierungsgrößen übersteigt diese Fehlergrenzen jedoch erheblich und steht außer Frage.

c) Abschätzung der Gleichgewichtskonzentration des Bicyclo[4.2.0]octa-2.4.7-triens

Auf S. 25 wurde gezeigt, das unter der Voraussetzung der Anwendbarkeit des Bodenstein-Theorems k_d eine Funktion von $[D]$ ist, die nur noch von k_1 und k_{-1}/k_2 als Parametern abhängt. Umgekehrt lassen sich aus der experimentell bestimmten Funktion nur diese beiden Größen bestimmen. Solange k_2 nicht meßbar ist, besteht keine Möglichkeit, Aussagen über k_{-1} zu machen und damit über k_1/k_{-1} , das ist das thermische Gleichgewichtsverhältnis von Cyclooctatetraen zu Bicyclo[4.2.0]octatrien. Der Parameter k_{-1}/k_2 erlaubt eine näherungsweise Ermittlung von k_{-1} , wenn k_2 abgeschätzt werden kann.

Als Modell diente das Bicyclo[4.2.0]octadien-(2.4). Es ist sicherlich statthaft, die beiden RG-Konstanten k_2 und k_2^* in der Größenordnung gleichzusetzen. Beide Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich nur in einer Doppelbindung:



An sich ist die DIELS-ALDER-Reaktion recht empfindlich gegenüber Veränderungen des π -Elektronensystems. In diesem Fall liegt die zusätzliche Doppel-

bindung jedoch unkonjugiert vor, und zwar auf der dem Reaktionsort abgekehrten Seite, wie aus der Konfiguration der Addukte hervorgeht. Die Geschwindigkeit der Reaktion des Bicyclooctadiens mit Tetracyanäthylen in Dioxan wurde von G. BOCHE²⁰ ermittelt. Extrapolation auf 100° liefert $k_2^* = 14,0 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. Mit $k_{-1}/k_2 = 0,39 \text{ Mol/l}$ darf man somit abschätzen

$$k_{-1} = 5,4 \text{ sec}^{-1}.$$

Jüngst gelang es E. VOGEL, H. KIEFER und W.R. ROTH²⁶, das Bicyclo[4.2.0]-octatrien in 95proz. Reinheit aus Cyclooctatetraen-dibromid durch Entbromierung mit Phenanthren-dinatrium bei tiefer Temperatur darzustellen. Oberhalb -20° lagert sich das Produkt rasch in Cyclooctatetraen um. Die mitgeteilten Aktivierungsgrößen ($E_A = 18,7 \text{ kcal/Mol}$; $\log A = 11,9$) erlauben eine Umrechnung auf 100°:

$$k_{-1} = 8,7 \text{ sec}^{-1}.$$

Angesichts der Tatsache, daß VOGEL die Umlagerung ohne Solvens gemessen hat, und angesichts der Fehlermöglichkeiten bei der Extrapolation auf eine um 100° höhere Temperatur muß die Übereinstimmung der k_{-1} -Werte als ausgezeichnet gelten.

Für das thermische Gleichgewicht Cyclooctatetraen/Bicyclooctatrien ergibt sich demnach für die Dioxanlösung bei 100° die Gleichgewichtskonstante

$$K \approx 0,0001.$$

Dieser Wert macht verständlich, warum bislang alle spektroskopischen Beobachtungen Cyclooctatetraen als Reinstoff auswiesen.

Abb. 15 zeigt die Verhältnisse noch einmal am Freien Enthalpie-Profil der Tautomerisierung und der DIELS-ALDER-Reaktion mit Tetracyanäthylen. Den ersten Aktivierungsberg erhält man unmittelbar zu

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Aus dem Parameter k_{-1}/k_2 ergibt sich die Differenz der beiden Aktivierungsschwellen

$$\Delta(\Delta G^\ddagger) = 0,8 \text{ kcal/Mol}$$

Bezogen auf [Tetracyanäthylen] = 1 Mol/l

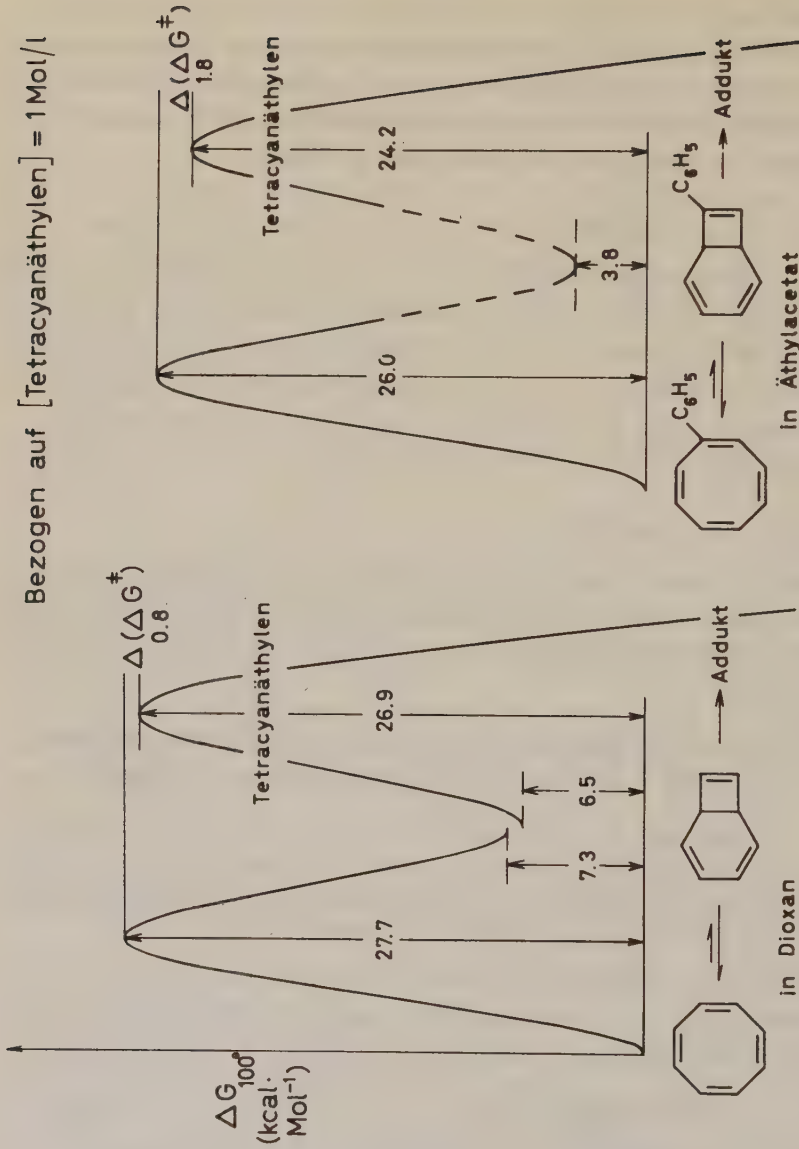


Abb. 15

Freies Enthalpie-Profil der Valenztautomerie von Cyclooctatetraen bzw. Phenylcyclooctatetraen und der DIELS-ALDER-Additionen mit Tetracyanäthylen

Das Niveau der bicyclischen Form kann man nun auf zwei verschiedene Weisen erhalten: Entweder subtrahiert man vom linken Aktivierungsberg die Freie Aktivierungsenthalpie (20.4 kcal/Mol) für die Isomerisierung des Bicyclo-[4.2.0]octatriens zurück zum Cyclooctatetraen; oder man bildet die Differenz aus der rechten Aktivierungsschwelle und $\Delta G^\ddagger$ (ebenfalls 20.4 kcal/Mol) für die DIELS-ALDER-Reaktion nach BOCHE. Für die Freie Reaktionsenthalpie der Tautomerisierung ergibt sich dann

$$\Delta G^\ddagger = 7.3 \text{ bzw. } 6.5 \text{ kcal/Mol}$$

Die Abweichung liegt innerhalb der Fehlergrenze.

Man kann die Verhältnisse auch ausgehend vom Bicyclus (3) betrachten. Die Differenz $\Delta G_{-1}^\ddagger$ nach VOGEL minus $\Delta G_2^\ddagger$ nach BOCHE, in Tabelle 4 als $\Delta(\Delta G^\ddagger)_{\text{berechnet}}$ bezeichnet, sollte mit $\Delta(\Delta G^\ddagger)_{\text{gefunden}}$ übereinstimmen. Dasselbe gilt für $\Delta(\Delta H^\ddagger)$ und $\Delta(\Delta S^\ddagger)$. Hier sind die Abweichungen größer, jedoch innerhalb der Fehlergrenze. Die Temperaturabhängigkeit des Konkurrenzfaktors k_{-1}/k_2 , die den "gefundenen" Werten $\Delta(\Delta H^\ddagger)$ und $\Delta(\Delta S^\ddagger)$ zugrunde liegt, ließ sich nämlich nur wenig genau ermitteln.

Tabelle 4 Differenz der Parameter für die beiden Aktivierungsschwellen der DIELS-ALDER-Reaktion von Cyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen (1 Mol/l)

	$\Delta(\Delta G^\ddagger)$ kcal/Mol	$\Delta(\Delta H^\ddagger)$ kcal/Mol	$\Delta(\Delta S^\ddagger)$ cal/Grad.Mol
Gefunden	0.8	13.6	34.4
Berechnet	0.0	12.2	32.5

Das Diagramm zeigt im übrigen, daß bei [Tetracyanäthylen] = 1 Mol/l beide Aktivierungsberge nahezu gleich hoch sind. Dies ist der bildliche Ausdruck dafür, daß sich die valenztautomere Zwischenstufe in der DIELS-ALDER-Reaktion von Cyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen noch gut kinetisch nachweisen läßt. $\Delta G_{-1}^\ddagger$ für die Isomerisierung des Bicyclooctatriens zurück zu Cyclooctatetraen darf den Wert 20 kcal/Mol offensichtlich nicht unterschreiten; die DIELS-ALDER-Addition bliebe sonst nicht genügend konkurrenzfähig. Wäre $\Delta G_{-1}^\ddagger$ nur um 1 kcal/Mol kleiner als in Wirklichkeit, so könnte man k_1 noch

größenordnungsmäßig ermitteln. Bei entsprechend 2 kcal/Mol ginge die Nicht-linearität k_d von [D] ganz in den Meßfehlern unter.

Ein Vergleich mit den von G. BOCHE²⁰ ermittelten Aktivierungs- und Gleichgewichtsdaten der Valenztautomerie des Cycloocta-1.3.5-triens mit Bicyclo-[4.2.0]octadien zeigt als wesentlichen Unterschied das tiefere Energieniveau der bicyclischen Form, was bei 100° 13% Bicyclooctadien im Gleichgewicht zur Folge hat.

Tabelle 5 Aktivierungsparameter und Tautomeriekonstanten von Cyclooctatetraen und Cycloocta-1.3.5-trien

	$\Delta H^\ddagger$ kcal/Mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/Grad.Mol	K_{100° in Dioxan
Cyclooctatetraen	28.1	+ 0.9	0.0001
Cyclooctatrien	26.6	- 1.5	0.147

Im Gegensatz zu (1) mit seinem Cyclobutanring enthält (3) einen Cyclobutenring; dessen höhere Ringspannung ist wohl in erster Linie für die unterschiedlichen Gleichgewichtskonzentrationen der bicyclischen Tautomeren (3) und (1) maßgebend.

Die Ähnlichkeit der Aktivierungsenthalpien für den Übergang in die bicyclischen Formen ist aufschlußreich, da sie für die Valenztautomerisierung den gleichen Chemismus nahelegt. Arbeiten des letzten Jahrzehnts haben gelehrt, daß solche thermischen Reorganisationen des Bindungssystems stets den Charakter von Mehrzentren-Reaktionen haben. M.a.W., es bedarf nicht der Lösung der "alten" Bindungen, bevor die neuen geschlossen werden. Die Gleichzeitigkeit der Bindungslösung und Bindungsschließung sowie die vergeblichen Versuche, eine Zwischenstufe bei Valenzisomerisierungen nachzuweisen, lassen die Frage nach einem "polaren" oder "radikalischen" Ablauf nicht sinnvoll erscheinen. Sicher ist, daß es nicht zu einer Spinentkoppelung der beteiligten Elektronenpaare kommt. Der von W.v. E. DOERING²⁷ geprägte Begriff der "no mechanism reaction" unterstreicht diese negative Aussage vielleicht zu stark: Eine Neuorganisation des Bindungssystems mit fließendem Übergang ist auch ein Mechanismus. Kriterien, wie geringe Lösungsmittelabhängigkeit, fehlende Katalyse und geringe Aktivierungsentropie, haben sich auch hier bereits herausgebildet.

Für das Cyclooctatetraen gibt es nun zwei Möglichkeiten der cyclischen Elektronenverschiebung, mit A und B gekennzeichnet, die beide zum Bicyclo-[4.2.0]octatrien führen:



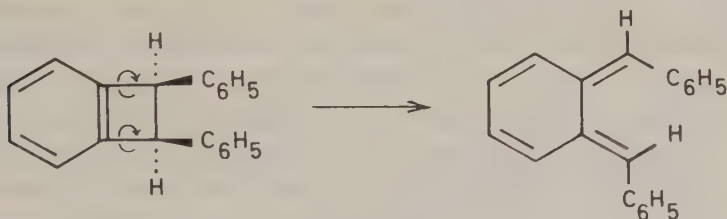
A



B

Bei B ist die notwendige Abweichung vom angenähert planaren Übergangszustand größer als bei A. Eine Umlagerung vom Typ B sollte Bicycloocta-1.3.5-trien in Bicyclo[4.2.0]octa-2.7-dien überführen. Die Dien-Reaktivität läßt keinen Zweifel, daß das Valenztautomere das bicyclische 2.4-Dien ist, das nur auf dem Weg A entstanden sein kann.

Ein weiteres bedeutsames Argument zugunsten von A bezieht sich auf den sterischen Ablauf. Cycloadditionen des Typs $2\pi \rightarrow \sigma + \pi$ vollziehen sich durch "Conrotation" ²⁸, was an einem Beispiel des Münchener Arbeitskreises illustriert sei ²⁹ (hier umgekehrt $\sigma + \pi \rightarrow 2\pi$):



Eine "Disrotation" benötigt eine erheblich höhere Aktivierungsenergie.

Für Bindungswechsel des Typs $3\pi \rightarrow 2\pi + \sigma$ sieht die MO-Betrachtung ²⁸ umgekehrt die "Disrotation" als bevorzugte Möglichkeit voraus. Tatsächlich vermochten kürzlich drei Arbeitskreise diesen räumlichen Ablauf für die Isomerisierung von Hexa-1.3.5-trienen zu Cyclohexadienen experimentell zu bestätigen ³⁰.

Die Ringstruktur der Cyclooctapolyene läßt für eine intraannulare Cyclisierung nur die "Disrotation" möglich erscheinen. Diese favorisiert aber nur die Umwandlung eines Triens in ein Cyclohexadien. Damit kommt wohl nur Weg A in Frage.

d) Tautomerisierung des Phenyl-cyclooctatetraens

Der Einfluß des Phenylkerns auf die Tautomerisierung ist in mancher Hinsicht überraschend. Wie bereits auf S. 15 gezeigt, sind im Falle des Phenyl-cyclooctatetraens 4 verschiedene Bicycloformen (19) bis (22) denkbar. (20) erscheint wegen der Ausbildung eines Phenylbutadiensystems thermodynamisch besonders begünstigt. Aus der Einheitlichkeit und Konstitution der DIELS-ALDER-Addukte des Phenyl-cyclooctatetraens geht jedoch eindeutig hervor, daß die Addukte ausschließlich über (22) als Zwischenstufe gebildet werden.

Leicht zu widerlegen ist eine Deutung, nach der nur das von (22) abgeleitete Produkt entsteht, weil das Dienophil einerseits mit (22) relativ schneller reagiere, andererseits absolut so langsam, daß genügend Zeit bleibt, um (22) nachzuliefern. Die letzte Voraussetzung entfällt mit Sicherheit beim Tetracyanäthylen. Wie die Abb. 11 auf S. 32 zeigt, wird die Gesamtreaktion kinetisch durch die Tautomerisierung kontrolliert. Das Isomerenverhältnis ist also nur von den Bildungsgeschwindigkeiten von (20) und (22) abhängig. Worauf die schnellere Tautomerisierung zu (22) beruht, ist noch unklar. Plausibel erscheint folgende Annahme: Die Konjugation des Phenyls und der zugehörigen Doppelbindung des Cyclooctatetraen-Systems erbringt ca. 5 kcal Sonderenergie. Zweifellos erfährt diese Konjugation eine Schwächung, wenn sich die Doppelbindung gerade im Zustand der Reorganisation befindet. Es liegt daher nahe, daß die mit dem Phenyl konjugierte Doppelbindung nicht an der Tautomerisierung teilnimmt. Der Weg A würde jetzt zwangsläufig zu (22) führen.

Aus den kinetischen Daten ist zu entnehmen, daß die Valenzisomerisierung durch den Phenylkern bei 85° um den Faktor $f = 115$ beschleunigt wird; bzw. um $f = 460$, wenn man den statistischen Faktor von 4 für die Tautomerisierung des Cyclooctatetraens auf dem Wege A berücksichtigt. Eine ausreichende Erklärung für diesen Effekt steht noch aus. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, daß sich der Substituent verhältnismäßig entfernt vom Reaktionsort befindet; einfache elektronische und sterische Einflüsse scheiden also als Interpretation aus.

In Abb. 15 ist auch die Freie Enthalpie für die Tautomerisierung des Phenyl-cyclooctatetraens aufgetragen; aus Gründen der Vergleichbarkeit ebenfalls auf 100⁰ berechnet. Die DIELS-ALDER-Reaktion von Bicyclo[4.2.0]octadien mit Tetracyanäthylen ist, wie beim Cyclooctatetraen hervorgeht, offenbar ein gutes Modell für die rechte Aktivierungsschwelle. Zieht man also auch hier versuchsweise 20.4 kcal/Mol vom rechten Aktivierungsberg ab - der Lösungsmittleinfluß bleibt unberücksichtigt -, so ergibt sich für die Valenztautomerie des Phenyl-cyclooctatetraens eine geschätzte Reaktionsenthalpie

$$\Delta G = 3.8 \text{ kcal/Mol};$$

$$\text{bzw.} \quad K \approx 0.006.$$

Demnach wäre die freie Enthalpie der Tautomerisierung nur noch halb so groß wie beim Cyclooctatetraen. Die Ursache ist unbekannt, jedoch sei in diesem Zusammenhang auf die von G. BOCHE ²⁰ aufgefundenen ungewöhnlich großen Substituenteneinflüsse auf das Valenztautomerie-Gleichgewicht des Cyclooctatriens-(1.3.5) hingewiesen.

IV. Elektronenübergangskomplexe des Cyclooctatetraens

Besonders bei der präparativen Darstellung von DIELS-ALDER-Addukten des Cyclooctatetraens, d.h. bei höheren Konzentrationen, fiel auf, daß beim Zusammengeben der Komponenten eine intensive braune Farbe auftritt, die im Laufe der Reaktion wieder größtenteils verschwindet. Die beobachtete Lichtabsorption ist einem Elektronenendonator-Acceptor-Komplex des Cyclooctatetraens mit dem Dienophil zuzuschreiben. Das Vorhandensein solcher Komplexe ließ eine Möglichkeit voraussehen, die kinetischen Phänomene auf völlig andere Weise, ohne Bicyclooctatrien-Zwischenstufe, zu interpretieren.

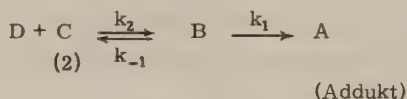
a) Eine alternative Erklärung des "Plateauphänomens"

Schon 1942 vermutete R.B. WOODWARD ³¹ in der Bildung eines Elektronendonator-Acceptor-Komplexes den einleitenden Schritt der DIELS-ALDER-Reaktion. Diese Hypothese führt das ALDERsche endo-Prinzip auf die Orientierung der Komponenten in obigem Komplex zurück, harrt jedoch bis heute eines experimentellen Beweises (vgl. SAUER ¹³). Dieser ist um so schwieriger,

als die kinetischen Konsequenzen für eine DIELS-ALDER-Addition mit dem Komplex als Zwischenstufe die gleichen sind wie für eine Reaktion "am Komplex vorbei" ³².

Im Kapitel Kinetik wurde das Bicyclooctatrien als Zwischenstoff vorausgesetzt und daraus Folgerungen für $k_d = f([D])$ gezogen; diese ließen sich dann auch bestätigen. Der umgekehrte Schluß, daß eine Valenztautomerie vorliegt, wenn f die genannten Forderungen erfüllt, ist nicht zulässig; diese Voraussetzung ist notwendig, aber nicht hinreichend.

Im folgenden Schema sei B der Elektronendonator-Acceptor-Komplex. Die Gleichgewichtseinstellung mit solchen Komplexen erfolgt sehr rasch. k_1 ist also sicher klein, verglichen mit k_{-1} und k_2 , so daß das Gleichgewicht als praktisch ungestört betrachtet werden darf.



Mit [COT] als Gesamtkonzentration von Cyclooctatetraen in C und B gilt:

$$[C][D] \cdot k_2 = ([COT] - [B])[D]k_2 = [B]k_{-1} \quad (XIV)$$

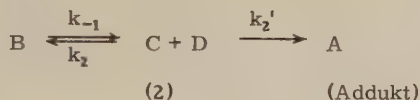
oder
$$[B] = \frac{[COT][D]k_2}{k_{-1} + k_2[D]} \quad (XV)$$

Nun ist aber
$$\frac{d[A]}{dt} = [B]k_1 = k_1[COT] \frac{k_2[D]}{k_{-1} + k_2[D]} \quad (XVI)$$

also
$$k_d \equiv \frac{d[A]}{[COT]dt} = \frac{[B]k_1}{[COT]} = k_1 \cdot \frac{k_2[D]}{k_{-1} + k_2[D]} \quad (XVII)$$

Die Indices der RG-Konstanten wurden bewußt so gewählt, daß sich formale Identität mit Gleichung (IV) auf Seite 25 ergibt. Auch hier ist ein "Plateauphänomen" möglich und zwar, wenn $k_2[D] \gg k_{-1}$, d.h. also wenn das Gleichgewicht weitgehend aufseiten des Komplexes liegt. Dann wird wiederum $k_d = k_1$.

Kurz seien auch die kinetischen Konsequenzen diskutiert, die sich aus einem "Blindgleichgewicht" mit dem Elektronendonator-Acceptor-Komplex ergeben.



Mit $[\text{COT}] = [\text{C}] + [\text{B}]$ gilt wieder:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_d [\text{COT}] = k_2' [\text{D}] [\text{C}] = k_2' \frac{k_{-1}}{k_2} [\text{B}] \quad (\text{XVIII})$$

Setzt man Glg. (XV) für $[\text{B}]$ ein, erhält man:

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_2' k_{-1} \frac{[\text{D}] [\text{COT}]}{k_{-1} + k_2 [\text{D}]} \quad (\text{XIX})$$

$$k_d = k_2' k_{-1} \frac{[\text{D}]}{k_{-1} + k_2 [\text{D}]} \quad (\text{XX})$$

Die Abhängigkeit des k_d von $[\text{D}]$ ist also wieder die gleiche, wobei das Plateauphänomen auch hier an eine starke Komplexbildung ($k_2 [\text{D}] \gg k_{-1}$) gebunden ist. Die Formalkinetik der Adduktbildung gestattet also eine Unterscheidung des vorgelagerten Valenztautomerie-Gleichgewichts von den beiden hier skizzierten Möglichkeiten nicht. Wenn sich dagegen nachweisen ließe, daß die Assoziationskonstante des "charge transfer-Komplexes" nicht groß ist, dann gewinnt die Deutung der kinetischen Phänomene mit der Valenztautomerie an Überzeugungskraft.

b) Messung der Komplexbildung

In Abb. 16 ist ein Ausschnitt des Spektrums von Cyclooctatetraen in Essigsäureäthylester bei 20° dargestellt. Man erkennt den Anfang einer Bande, die aus dem UV-Gebiet breit bis in das sichtbare Spektrum ausläuft und die gelbe Farbe des Cyclooctatetraens verursacht. Auf steigenden Zusatz von Tetracyanäthylen tritt eine Komplexbande bei 23 000 cm⁻¹ auf. Deren maximale Extinktion als Maß für die Komplexbildung ist in Abb. 17 gegen die Tetracyanäthylen-Konzentration aufgetragen. Die Abhängigkeit ist rein linear. Da für

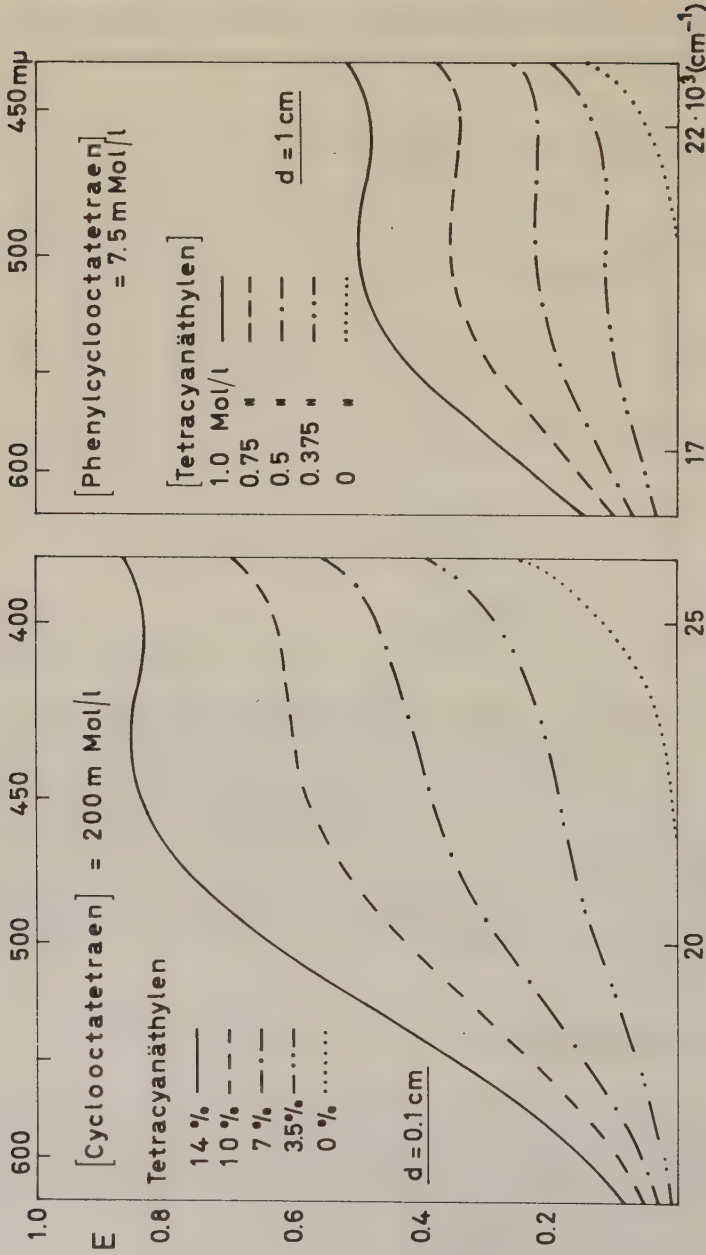


Abb. 16

UV-Absorption der Elektronendonator-Acceptor-Komplexe von Cyclooctatetraen und Phenylcyclooctatetraen mit Tetracyanäthylene in Äthylacetat bei 20°

Lichtabsorption des Elektronendonator-Acceptor-Komplexes aus Phenyl-cyclooctatetraen (75m Mol/l) und steigenden Konzentrationen Tetracyanäthylen in Äthylacetat bei 20°

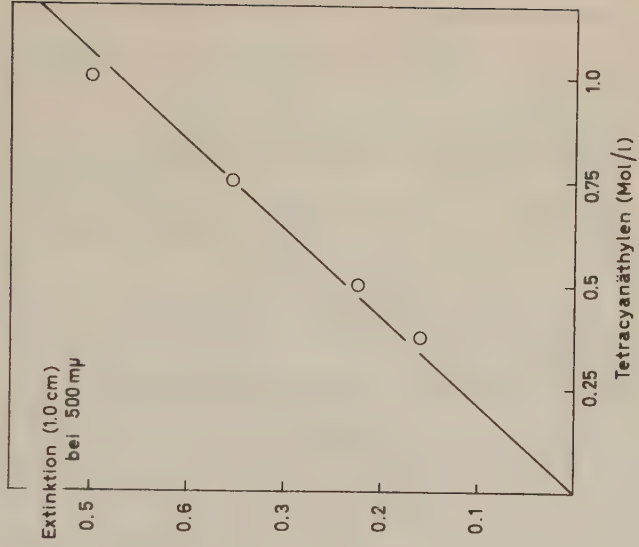


Abb. 18

Lichtabsorption des Elektronendonator-Acceptor-Komplexes aus Cyclooctatetraen (0.2m) und steigenden Konzentrationen Tetracyanäthylen in Äthylacetat bei 20°

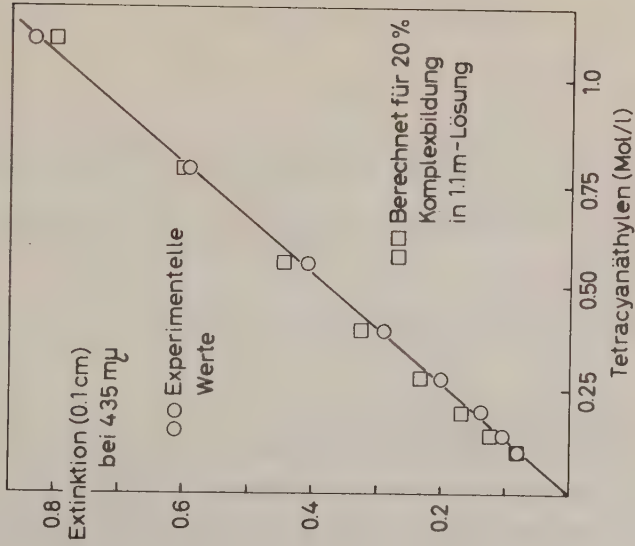


Abb. 17

dasselbe System k_d jedoch eine gekrümmte Kurve liefert, besteht zwischen k_d und der Komplexbildung kein unmittelbarer Zusammenhang; der Komplex kann also weder als Zwischenstufe noch in einem Blindgleichgewicht für das Plateauphänomen verantwortlich sein.

Da die Komplexmessung bei 20° ausgeführt wurde - es findet dann noch keine Reaktion statt -, erhebt sich die Frage: Darf man die Extinktion mit k_d bei 100° vergleichen? Aus Entropiegründen sind solche Komplexe bei höherer Temperatur stärker dissoziiert. Der Plateaueffekt dürfte also um so weniger auftreten. Zur Sicherheit wurde eine Komplex-Lösung bei -73° und +20° gemessen. Die charge transfer-Bande hatte bei tiefer Temperatur praktisch die gleiche Extinktion. Das Ergebnis zeigt zumindest, daß die Komplexbildung keinen großen positiven Temperaturkoeffizienten hat.

Es wurde auch versucht, eine genauere Aussage über die Komplexbildungs-Konstante $K = k_2/k_{-1}$ und über die Molextinktion ϵ zu erhalten, deren Bestimmung aus der UV-Absorption möglich ist. Substituiert man $[B]$ im LAMBERT-BEERSchen Gesetz $\epsilon \cdot [B] = E/d$, mit Gleichung (XV) und dividiert anschließend durch $[COT]$, so erhält man

$$\frac{E}{[COT] \cdot d} = \epsilon \frac{k_2 [D]}{k_{-1} + k_2 [D]} \quad (XXI)$$

und somit eine formale Analogie:

$$E/(d \cdot [COT]) = f(\epsilon, k_{-1}, k_2, [D]) \text{ mit } k_d = f(k_1, k_{-1}, k_2, [D]).$$

Durch einfache Umformung gelangt man zu einem (XII) entsprechenden Ausdruck, der E als lineare Funktion von $E/[D]$ wiedergibt:

$$E = [COT] \cdot \epsilon \cdot d - \frac{k_{-1}}{k_2} \cdot \frac{E}{[D]} \quad (XXII)$$

Aus Ordinatenabschnitt und Steigung dieser Geraden berechnet man seit H.A. BENESI und J.H. HILDEBRAND³³ Molextinktionen und Assoziationskonstanten von Elektronendonator-Acceptor-Komplexen. Komplexe des Tetracyanäthylens mit Aromaten wurden von MERRIFIELD und PHILLIPS³⁴ gemessen; eigene Untersuchungen betrafen Tetracyanäthylen und Hexamethylbenzol (s.u.).

In Analogie zur Kinetik versagt das Verfahren leider für eine lineare Abhängigkeit f zwischen E und $[D]$, die immer dann gegeben ist, wenn K zu klein wird. In der Abb. 17 sind neben den Meßpunkten zusätzlich berechnete Punkte eingetragen mit einem $K = 0.238$; dies würde 20% Komplexbildung bei der höchsten gemessenen Tetracyanäthylen-Konzentration von 1.09 Mol/l entsprechen. Es ergibt sich hier bereits eine deutliche Abweichung von einer Geraden. K ist also sicherlich kleiner als 0.238.

Bei kleinem $K = k_2/k_{-1}$ wird aus Gleichung (XXI)

$$\frac{E}{[COT] \cdot d} = \epsilon \cdot K \cdot [D] \quad (XXIII)$$

So läßt sich wenigstens das Produkt $\epsilon \cdot K$ bestimmen. Für den Komplex Cyclo-octatetraen/Tetracyanäthylen in Äthylacetat ergab sich

$$\epsilon \cdot K_{20^0} = 38$$

Die Molextinktionen in der Literatur schwanken zwischen 50 und 5000. Dies macht von vorneherein ein $K < 1$ wahrscheinlich.

Wenn in Lit. ³⁴ noch erheblich kleinere K als 0.25 auftreten, so beachte man, daß dort in der Maßeinheit Molprozent statt in Mol/Liter gerechnet wurde. Außerdem wählte man die Konzentrationen der Aromaten teilweise bis ca. 10 Mol/l. Das ist jedoch nach eigenen Erfahrungen nicht zulässig, da sich K als ungemein lösungsmittelabhängig erweist. Für den Komplex Hexamethylbenzol und Tetracyanäthylen in Methylenchlorid bei 20° konnten die Literaturangaben bestätigt werden. Dagegen wurde in Äthylacetat bei 20° eine um den Faktor 6.3 kleinere Komplexkonstante ermittelt.

Tabelle 6 Elektronendonator-Akzeptor-Komplex von Hexamethylbenzol und Tetracyanäthylen bei 20°.

Lösungsmittel	K	ϵ	$\lambda_{\max}$
Methylenchlorid ³⁴	16.9	4390	545
Äthylacetat	2.7	4500	515

Auf die Komplexkonstante des Hexamethylbenzols mit Tetracyanäthylen hoffte ich, einen indirekten Weg zur Assoziationskonstante des Cyclooctatetraens mit Tetracyanäthylen zu gründen. Mißt man nämlich spektroskopisch die Konzentration des Komplexes einer Hexamethylbenzol-Tetracyanäthylen-Lösung, wobei die zweite Komponente im Unterschuß vorliege, und setzt steigende Mengen Cyclooctatetraen hinzu, so sollte durch den neuen Acceptor ein Teil des Tetracyanäthylens gebunden werden: Die Konzentration an Hexamethylbenzol-Komplex wird fallen, denn Hexamethylbenzol und Cyclooctatetraen konkurrieren um das Tetracyanäthylen. Aus dem Ausmaß der Schwächung der charge transfer-Bande vom Hexamethylbenzol-Komplex sollte sich die Assoziationskonstante von Cyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen berechnen lassen.

Leider zeigte die Ausführung der Versuche einen der Theorie völlig entgegengesetzten Effekt. Auf Zusatz von Cyclooctatetraen wird die Konzentration des Hexamethylbenzol-Komplexes vergrößert. Dieses unerwartete Verhalten kann nur auf eine Änderung des Lösungsmittels durch die großen Zusätze zurückgeführt werden.

Auch die Komplex-Konstante für Phenylcyclooctatetraen und Tetracyanäthylen erwies sich als sehr klein (Abb. 16 und 18) und einer Bestimmung unzugänglich. Man findet nur

$$\varepsilon \cdot K_{20^0} = 67$$

Unvereinbar mit der Hypothese, daß die Komplexbildung für das kinetische Plateauphänomen verantwortlich sein könne, ist auch die Unabhängigkeit des k_1 -Wertes von der Natur des Dienophils (S. 26). Je nach Dienophil sind die Komplexe verschiedene chemische Individuen. Mit der Annahme, daß sich in all diesen Komplexen die DIELS-ALDER-Addition mit derselben Geschwindigkeitskonstanten k_1 vollziehe, verletzt man die elementare Erfahrung von der unterschiedlichen Aktivität dieser Dienophile in der Cycloaddition.

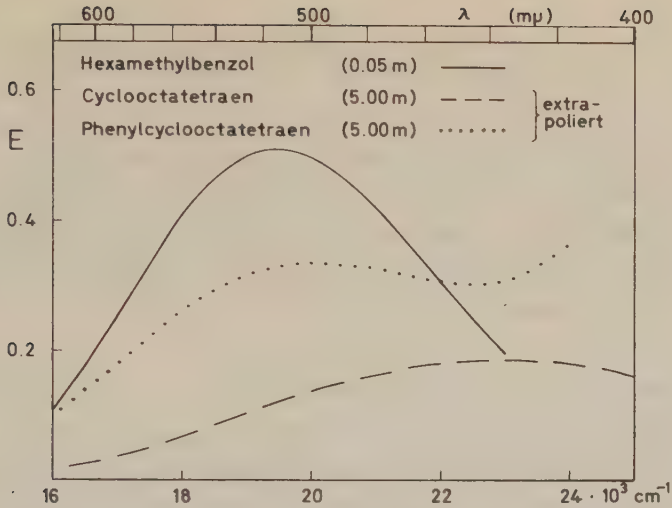


Abb. 19 Lage der Absorptionsbanden einiger Elektronendonator-Acceptor-Komplexe des Tetracyanäthylens (10 mMol/l) in Äthylacetat

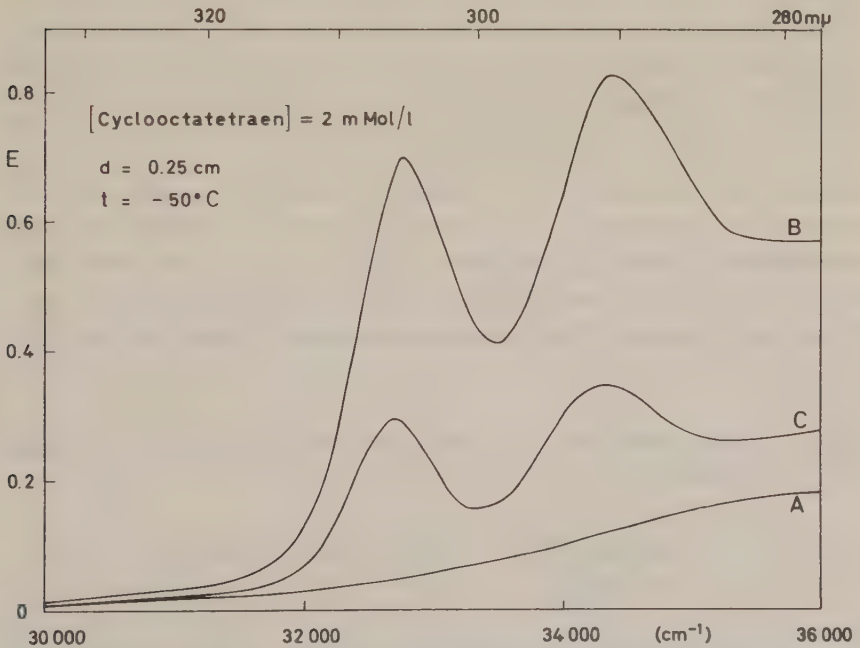


Abb. 20 UV-Absorption von Cyclooctatetraen in Methylcyclohexan bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht

V. Versuche zur Photoisomerisierung des Cyclooctatetraens

Mehrfach wurde in der Literatur über die Bestrahlung von Cyclooctatetraen berichtet. MIGIRDICYAN und LEACH ³⁵ beobachteten bei 77°K in festem Äthanol, FONKEN ³⁶ in kaltem Äther als Lösungsmittel das Auftreten einer Schulter im UV-Spektrum bei 281 bzw. 283 mμ, die sie dem Bicyclooctatrien zuschrieben. Nach rascher katalytischer Hydrierung der bestrahlten Lösung konnte FONKEN Bicyclooctan nachweisen.

a) Spektralphotometrische Identifizierungsversuche

Eigene Versuchsergebnisse entsprachen zunächst dieser Beschreibung. Bei -50° wurde das UV-Spektrum des Cyclooctatetraens in Methylcyclohexan aufgenommen (Abb. 20, Kurve A). Alsdann bestrahlte man die Lösung. Proportional dem eingestrahnten UV-Licht bildete sich alsbald ein im Verhältnis zur schwachen Absorption des Cyclooctatetraens sehr kräftiges neues Spektrum mit Maxima bei 305 und 291 mμ aus. Schon nach zwei Minuten Bestrahlungszeit mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe bzw. nach 20 Minuten mit einer Hg-Niederdrucklampe blieb das Spektrum konstant. Das Spektrum (Kurve B) entsprach aber wenig den Angaben der Literatur.

Das neue Spektrum verlor bei +10° schnell an Intensität. Die Extinktion ging jedesmal etwa um die Hälfte zurück (Kurve C); unabhängig davon, ob bei der vorausgehenden Bestrahlung das Spektrum bereits Konstanz (bei tiefer Temperatur) erreicht hatte oder nicht. Die kinetische Untersuchung lehrte, daß sich der thermolabile Teil nach erster Ordnung und mit einer Aktivierungsenthalpie von 19 kcal/Mol umlagerte. Dieser Wert erschien sehr plausibel.

Tabelle 7 Umlagerungsgeschwindigkeiten des Photoprodukts bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur (°C)	-3.3	-15.0	-27.1
10 ⁵ k ₁ (sec ⁻¹)	335	53	10

Die Versuchsergebnisse waren jedoch nach einer erneuten Destillation des Cyclooctatetraens trotz vieler Anstrengungen nicht mehr reproduzierbar. Cyclooctatetraen zeigte selbst nach halbstündigem Bestrahlen mit der Hoch-

drucklampe keinerlei Veränderungen im UV-Spektrum; auch nicht nach Zusatz von 1-5 mMol/l Benzophenon. Andererseits ist das Phänomen kaum anders als durch Katalyse zu erklären, denn Verunreinigungen, die ein derart intensives Spektrum hervorrufen könnten, sind wenig wahrscheinlich. Die Lösungsmittelcharge war dieselbe wie vorher. Es sei noch erwähnt, daß WHITE und STERN bei Bestrahlung von Tetraphenyl-cyclooctatetraen ebenfalls einen thermolabilen Kohlenwasserstoff konstatierten, der sich nicht identifizieren ließ, aber vermutlich kein Derivat des Bicyclooctatriens ist ³⁷.

b) Abfangversuche

Da die gefundenen Maxima im Bereich von 280-310 m μ wenig charakteristisch für eine bestimmte Konstitution waren, wurde Cyclooctatetraen in vergleichsweise größerem Maßstab bei tiefer Temperatur in Tetrahydrofuran bestrahlt. Nach Belichten gab man einen Überschuß an Tetracyanäthylen hinzu und hielt die Mischung auf -35°. Diese Temperatur sollte hoch genug sein, um die DIELS-ALDER-Reaktion nicht einfrieren zu lassen. Andererseits dürfte sich Bicyclooctatrien noch nicht umlagern. Bei der Aufarbeitung der Lösung konnte das Addukt des Cyclooctatetraens an Tetracyanäthylen nicht gefunden werden; 96% des Tetracyanäthylens wurden zurückerhalten. Bei Zugabe des Tetracyanäthylens vor der Bestrahlung entstanden nur dunkle Öle.

Experimenteller Teil

I. Provenienz und Reinigung der Ausgangsmaterialien

a) Cyclooctatetraen und Phenyl-cyclooctatetraen

Cyclooctatetraen wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt. Nach kurzem Trocknen mit geglühtem Magnesiumsulfat wurde der Kohlenwasserstoff von einem geringen polymeren Anteil bei 57°/40 Torr abdestilliert. Da Cyclooctatetraen unverdünnt und ohne Stabilisator bei Raumtemperatur schon in wenigen Stunden neue Polymere abscheidet, bewahrte man es stets unter Stickstoff im Kühlschrank auf und destillierte vor jeder Verwendung nur die nötige Menge.

Gaschromatographie über Carbowax, Flexol und Squalan wies für das so vorgereinigte Cyclooctatetraen eine Reinheit von 98.4% aus. Die Retentionszeit betrug 10 min bei 120° mit 1.5 atü H₂ als Trägergas an einer 3m-Säule mit Carbowax auf Ziegelmehl. Für drei Verunreinigungen ergaben sich entsprechend: 0.2%/3 min, 1.2%/4 min und 0.2%/12.5 min. Die letzte konnte durch Zumischen von authent. Material als Styrol identifiziert werden. Styrol ist als Verunreinigung von Cyclooctatetraen bereits bekannt ³⁸.

Speziell für die Spektroskopie, aber auch für die kinetischen Messungen, erschien ein reineres Material wünschenswert. Präparative Gaschromatographie mußte verworfen werden. Als Trägergas stand nur nachgereinigter Stickstoff zur Verfügung. Die darin noch enthaltenen Spuren Sauerstoff genügten anscheinend, das Cyclooctatetraen auf der Säule anzugreifen. Kein Trenneffekt wurde bei Absorptionsversuchen mit unverdünntem Cyclooctatetraen in der Flüssigphase an Säulen mit Aluminiumoxid, Silicagel oder Aktivkohle beobachtet. Übereinstimmend mit der Literatur ³⁸ erbrachte auch eine Feindestillation keine sauberen Fraktionen. Erfolgreich war die Reinigung über einen der Silbernitrat-Komplexe ³⁹; anschließend waren im Gaschromatogramm keine Begleitstoffe mehr zu erkennen.

Phenyl-cyclooctatetraen wurde nach COPE und KINTER ²¹ aus Cyclooctatetraen durch Umsatz mit Lithiumphenyl bereitet, mit anschließender Separierung aus dem Reaktionsgemisch über den AgNO₃-Komplex. Man erhielt nach

Destillation bei 90° (Bad)/0.001 Torr 27% mit $n_D^{25} = 1.6183$ (Lit.: Sdp. 94-95°/0.3 Torr; $n_D^{25} = 1.6181$).

Phenyl-cyclooctatetraen erwies sich als wesentlich lagerbeständiger im Vergleich zum Cyclooctatetraen, wurde aber auch unter N₂ im Kühlschrank aufbewahrt. Gaschromatogramme zeigten keinerlei Verunreinigungen. Retentionszeit: 23.5 min bei 220°, 2.5 atü H₂, 3m-Carbowax-Säule.

b) Dienophile

Technisches Maleinsäureanhydrid wurde im Wasserstrahlvakuum bei einer Badtemperatur von 70° zweimal sublimiert; Schmp. 55°.

Für die Synthese von Fumarsäuredichlorid ging man nach KYRIDES⁴⁰ von Maleinsäureanhydrid aus. Zur Entfernung der letzten Spuren HCl destillierte man das nach Vorschrift hergestellte Präparat noch zweimal über eine 1m-Vigreux-Kolonne bei 58-59°/11 Torr unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß (Lit. 62-64°/13 Torr).

Von Dr. D.C. ENGLAND (DUPONT) wurde mir freundlicherweise reines Perfluorcyclobutanon zur Verfügung gestellt. Die Reinigung erfolgte durch Versetzen mit Methanol bei -80° und Fraktionierung des Halbketals; Sdp.₇₂₀ 114°. In einen Zweihalskolben mit aufgesetzter Tieftemperaturkolonne wurde ein Überschuß P₄O₁₀ gegeben und das Halbketal durch vorsichtiges Auftropfen wieder zerlegt; Sdp. des Ketons -1°. Glasampullen dienten zur Aufbewahrung.

Die Darstellung von Tetracyanäthylen aus Malonsäuredinitril nach CARBONI⁴¹ hing stark von der Qualität des Kupfers ab. Nur die Verwendung von pulv. Elektrolytkupfer (MERCK) brachte die angegebene Ausbeute von 55-62%; Schmp. 199-200° (Lit. 201-202°) nach Umlösen aus Chlorbenzol und Sublimation bei 130° (Bad)/10 Torr.

Dicyanmaleinsäure-imid bereitete ich in Anlehnung an eine Privatmitteilung von Dr. McKUSICK (DUPONT), dem ich auch Material für die ersten Versuche verdanke. Die Reinigung erfolgte durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol. Hartnäckig anhaftendes Lösungsmittel ließ sich in 1 bis 2 Tagen bei Raumtemperatur/0.001 Torr entfernen.

c) Lösungsmittel

Dioxan behandelte man nach EIGENBERGER ⁴². Anschließend wurde mit frischem Natriumdraht versetzt und kräftig unter Rückfluß gekocht, bis das Metall für mindestens 10 Stdn. blank blieb. Erst dann wurde unter Stickstoff 0.01 % Benzophenon zugegeben und nach dem Auftreten der blauschwarzen Farbe unter dem Inertgas nochmals feinfraktioniert. Sdp. 100⁰/720 Torr; $n_D^{20} = 1.4221$.

Tetrahydrofuran schüttelte man mit festem Ätzkali und verfuhr dann wie bei Dioxan, jedoch unter Verwendung kompakten Kaliums. Sdp. 64⁰/720 Torr; $n_D^{20} = 1.4071$. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß eine vorzeitige Zugabe von Benzophenon die Oberfläche des Natriums oder Kaliums so verkruusten ließ, daß auch nach 14tägigem Kochen die Benzophenon-Reaktion noch nicht eintrat. Auch blieb ein solches Kalium in einer siedenden Mischung gleicher Teile Isopropanol und Tetrahydrofuran noch nach einer Stunde unverändert. Beide cyclische Äther sind im UV-Gebiet bei 2 mm Schichtdicke bis 207 m μ transparent (vgl. PESTEMER ⁴³).

Die übrigen Lösungsmittel wurden nach Literaturzitaten von BUNGE ⁴⁴ gereinigt:

Essigsäureäthylester durch Behandlung mit P₄O₁₀,

Tetrachlorkohlenstoff durch Nachchlorierung,

Chlorbenzol einzig durch eine Feinfraktionierung,

Methylcyclohexan durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure und Chromatographie auf basischem Aluminiumoxid.

II. DIELS-ALDER-Addukte

a) Umsetzungen des Cyclooctatetraens

1. Tetracyanäthylen

1.41 g (11.0 mMol) Tetracyanäthylen und 1.04 g (10.0 mMol) Cyclooctatetraen wurden in 15 ccm abs. Dioxan 15 Stdn. unter N₂ gekocht. Beim Erkalten schied sich das Addukt (14) langsam in großen farblosen Spießen ab, die bei 240.0 bis 241.5⁰ unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung schmolzen. Der angegebene

Zersetzungspunkt konnte nicht verbessert werden (249° nach Lit. ¹⁹); Ausbeute 2.14 g (92%). Analysiert wurde eine aus Dioxan umgelöste und 8 Stdn. bei 140°/10 Torr getrocknete Probe. Es war auffallend, wie hartnäckig fast alle untersuchten Addukte Lösungsmittel festhielten; dies zum Teil unter Bildung von Solvaten definierter Zusammensetzung.

(FM 428)	3.022 mg Substanz, 8.028 mg CO ₂ , 0.970 mg H ₂ O
(FM 1)	2.177 mg Substanz, 0.492 ccm N ₂ , 22°, 716 Torr
C ₁₄ H ₈ N ₄ (232.2)	Ber. C 72.40 H 3.47 N 24.13
	Gef. C 72.50 H 3.59 N 24.23

Hydrierung: 2.32 g (14) (10.0 mMol) wurden in 50 ccm Aceton gelöst und mit 100 mg Palladium-Mohr der Hydrierung unterworfen. Nach Aufnahme von 1.0 Moläquiv. Wasserstoff fielen farblose Kristalle aus; die Reaktion kam praktisch zum Stillstand. Der Niederschlag wurde durch Erhitzen gelöst, die Lösung filtriert und auf 25 ccm eingeeengt. Beim Erkalten schied sich (16) in kleinen farblosen Täfelchen aus. Die Mutterlauge lieferte noch eine zweite Fraktion. Gesamtausbeute: 2.24 g (96%) mit Schmp. 262-263° (leichte Dunkel-färbung). Zur Analyse wurde aus Aceton umgelöst.

(FM 5)	3.372 mg Substanz, 8.906 mg CO ₂ , 1.318 mg H ₂ O
	2.280 mg Substanz, 0.511 ccm N ₂ , 25°, 721 Torr
C ₁₄ H ₁₀ N ₄ (234.3)	Ber. C 71.78 H 4.30 N 23.92
	Gef. C 72.08 H 4.37 N 24.35

Um die störende Abscheidung des Dihydroderivates zu vermeiden, wiederholte man die Hydrierung, jedoch bei 70° in Dimethylformamid. Das erste Moläquiv. H₂ wurde in 35 min aufgenommen. Daraufhin sank die Reaktionsgeschwindigkeit abrupt auf ein Fünftel und später noch weiter ab. Ein zweiter Knick trat in der Hydrierkurve nicht auf. Sie näherte sich vielmehr asymptotisch einem Endwert, der etwa drei Moläquiv. Wasserstoff entsprach.

2. Dicyanmaleinsäure-imid

1.62 g (11.0 mMol) Dicyanmaleinsäure-imid und 1.04 g (10.0 mMol) Cyclo-octatetraen ließ man unter Stickstoff als Schutzgas in 10 ccm siedendem abs. Dioxan reagieren. Nach 5 Stdn. war der größte Teil des Produkts (17) bereits ausgefallen, und nach Erkalten hatten sich 2.18 g (87%) farblose Nadeln abge-

schieden. Beim Erhitzen verfärbte sich das Präparat oberhalb 250° und schmolz bei 281-283° unter Zersetzung. Zur Analyse wurde aus Dioxan umkristallisiert und 3 Stdn. bei 150° i.V. getrocknet. Zers.-P. 284-285°.

(FM 20) 3.259 mg Substanz, 8.012 mg CO₂, 1.100 mg H₂O
 3.218 mg Substanz, 0.481 ccm N₂, 20°, 730 Torr

C₁₄H₉N₃O₂ (251.2) Ber. C 66.93 H 3.61 N 16.73
 Gef. C 67.09 H 3.78 N 16.73

b) Umsetzungen des Phenyl-cyclooctatetraens

1. Maleinsäureanhydrid

Das Addukt (8) wurde nach COPE und KINTER ²¹ erhalten. Zur Hydrierung löste man 1.39 g (5.00 mMol) (8) in 12 ccm n-Kalilauge und schüttelte in Gegenwart von 50 mg PtO₂ unter Wasserstoff. Nach Absorption von 1.0 Äquiv. Wasserstoff brach die Reaktion scharf ab. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Filtrat mit 5n-Salzsäure angesäuert, die Dicarbonsäure abgesaugt und gewaschen. Darauf erhitzte man den Filterkuchen langsam zur vollständigen Schmelze und entfernte alle Feuchtigkeit im Wasserstrahlvakuum. Den Abschluß bildete eine Sublimation bei 150° (Bad)/0.001 Torr. Ausbeute 1.30 g (93%) des Anhydrids (10) mit Schmp. 124-126°. Das aus Benzol umkristallisierte Präparat schmolz bei 126-128°.

(FM 16) 3.608 mg Substanz, 10.237 mg CO₂, 1.890 mg H₂O

C₁₈H₁₆O₃ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75
 Gef. C 77.43 H 5.86

Retro-DIELS-ALDER-Reaktion des Acetylendicarbonsäureester-Addukts: Unter einer Stickstoffatmosphäre ließ man vorsichtig 800 mg (5.60 mMol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 900 mg (5.00 mMol) Phenyl-cyclooctatetraen bei 80° eine Std. reagieren. Dann wurde die Temperatur langsam auf 240° gesteigert und für 15 Min. gehalten. Nach dem Abkühlen versetzte man mit 20 ccm 5proz. methanolischer Kalilauge, kochte eine Stunde und zog das Methanol wieder ab. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, der Auszug in der Kälte filtriert und mit HCl angesäuert. Dabei fiel die Hauptmenge der Phthalsäure als feiner Niederschlag, der von gleichzeitig ausgefallenen Harzen dekantiert wurde. Aus den Nebenprodukten ließ sich durch

wiederholtes Auskochen mit Wasser und Einengen der Auszüge weitere Phthalsäure gewinnen. Ausbeute: 571 mg (69%). Die Identität ergab sich aufgrund des Mischschmp. mit authent. Material und des Vergleichs der IR-Spektren.

2. Fumarylchlorid

3.60 g (20.0 mMol) Phenyl-cyclooctatetraen und 3.43 g Fumarylchlorid (22.4 mMol) wurden unter N_2 8 Stdn. auf 70° erhitzt. Beim Abkühlen entstand ein zähes Öl, das unter guter Kühlung mit 50 ccm abs. Methanol verestert wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels nahm man in 200 ccm Äther auf, schüttelte mit Natriumhydrogencarbonat und mit Wasser aus. Nach Abdampfen des Solvens gingen 5.45 g (84%) Ester bei $160-200^\circ$ (Bad)/0.01 Torr über (Probe für NMR-Spektrum). Ohne Destillation konnte ich aus dem klebrigen Rohprodukt durch Anreiben mit Methanol ein Isomeres (23) kristallisieren. Ausbeute an Reinprodukt: 3.05 g (47%) farblose Blättchen vom Schmp. $112-115^\circ$.

(FM 18) 2.804 mg Substanz, 7.612 mg CO_2 , 1.560 mg H_2O

$C_{20}H_{20}O_4$ (324.4) Ber. C 74.05 H 6.22

Gef. C 74.08 H 6.22

Überführung von (8) und (23) in dieselbe Dicarbonsäure (24):

α) 1.39 g (5.00 mMol) (8) wurden 2 Stdn. in 100 ccm abs. Methanol gekocht. Nach Abkühlen veresterte man mit ätherischer Diazomethan-Lösung, dampfte im Vakuum ein und trocknete auf dem Dampfbad. Anschließend wurde das Öl in einer Lösung von 0.1 g Natrium in 30 ccm abs. Methanol aufgenommen und 5 Stdn. gekocht. Nach Verjagen des Solvens verseifte man 1 Stde. mit 20 ccm siedender 0.5n-Natronlauge. Ansäuern in der Kälte und Umlösen aus Methanol lieferte 0.60 g (41%) (24) mit Schmp. $259-261^\circ$.

β) 972 mg (3.00 mMol) (23) ergaben nach der gleichen Behandlung mit Natriumalkoholat und Natronlauge 595 mg (67%) einer Substanz, die in Mischschmp. und IR-Spektrum mit (24) identisch war.

(FM 22) 3.468 mg Substanz, 9.266 mg CO_2 , 1.720 mg H_2O

$C_{18}H_{16}O_4$ (296.4) Ber. C 72.96 H 5.44

Gef. C 72.91 H 5.55

3. Tetracyanäthylen

3.60 g (20.0 mMol) Phenyl-cyclooctatetraen und 2.81 g (22.0 mMol) Tetracyan-äthylen, in 15 ccm abs. Äthylacetat unter Stickstoff als Schutzgas 4 Stdn. auf 70° erhitzt (5 Halbwertszeiten), ergaben nach dem Abkühlen 5.61 g (91%) (15), die Mutterlauge nach Einengen weitere 3%. Beide Fraktionen, Zers.-P. jeweils 254-256° (Schwarzfärbung und Gasentwicklung), wurden im Mörser gut vermischt, um auf der Suche nach Isomeren für das NMR-Spektrum eine homogene Probe zu erhalten. Beim Umlösen des Rohproduktes aus Dioxan änderte sich der Zers.-P. nicht.

(FM 4)	3.681 mg Substanz, 10.531 mg CO ₂ , 1.300 mg H ₂ O
	2.391 mg Substanz, 0.413 ccm N ₂ , 25°, 711 Torr

C ₂₀ H ₁₂ N ₄ (308.3)	Ber. C 77.90 H 3.92 N 18.17
	Gef. C 78.07 H 3.95 N 18.51

4. Dicyanmaleinsäure-imid

1.80 g (10.0 mMol) Phenyl-cyclooctatetraen und 1.62 g (11.0 mMol) Dicyanmaleinsäure-imid wurden unter N₂ in 10 ccm abs. Essigsäureäthylester 8 Stdn. auf 70° erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierten 2.94 g (93%) (18) in farblosen Nadeln aus. Schmp. 292-294°. Eine aus Dioxan umgelöste Probe schmolz bei Schmp. 294-295°.

(FM 21)	3.220 mg Substanz, 8.645 mg CO ₂ , 1.180 mg H ₂ O
	4.330 mg Substanz, 0.508 ccm N ₂ , 21°, 730 Torr

C ₂₀ H ₁₃ N ₃ O ₂ (327.3)	Ber. C 73.38 H 4.00 N 12.84
	Gef. C 73.26 H 4.10 N 13.08

III. Reaktionskinetische Messungen

a) Apparatur

Abbildung 21 zeigt einen Schnitt durch das verwendete Dilatometer ⁴⁵. Die Glasspirale a faßt etwa 35 ccm und kann durch den Ansatz f mit einer Injektionsspritze gefüllt werden. Die Kapillare b ist etwa 20 cm lang, hat eine geschliffene Bohrung mit 0.70 mm Durchmesser und trägt eine mm-Teilung.

Als Überlauf für überschüssige Reaktionslösung dient Gefäß c. Die Ansätze d und e sind während der Messung abgeschmolzen und werden nur zur Reinigung geöffnet. Zur Erhöhung der Stabilität des Dilatometers und zur Halterung sind schließlich noch Glasstäbe h angebracht.

Das Thermostatengefäß bestand aus einer Glaswanne (20·30·60 cm hoch). Als Füllung verwendete ich 30 Liter Diäthylenglykol. Für eine gründliche Durchmischung sorgte ein kräftiger Rührer mit 3 Flügelscheiben aus V2A-Stahl (tatsächliche Rührleistung 35 Watt). Die nötige Wärmeisolation (Abkühlungskonstante 13 Stdn.) wurde durch einen Holzkasten und eine etwa 5 cm dicke Lage Steinwolle erreicht. Zwei Sehschlitze blieben zur Beobachtung frei. Zur Kontrolle der Temperatur diente ein BECKMANN-Thermometer mit Ableselupe.

Einige Schwierigkeiten machte die Temperaturregelung. Ein Tauchsieder aus Durex-Glas (250 W) in Verbindung mit einem Regeltransformator sorgte für die ungefähre Einstellung. Leider waren für eine Genauigkeit von 0.001° keine Regelstrecken im Handel zu finden. Zunächst begnügte ich mich daher mit einer Feinregelung über ein Hg-Kontaktthermometer und eine 25 W-Soffittenlampe. Die Totzeit solcher Heizkörper ist besonders klein. Als Genauigkeit ergab sich aus den Meniskusschwankungen $\pm 0.002-3^{\circ}$. Der Größtfehler von k_d , berechnet aus einem Meßpunkt im günstigsten Bereich (1.5 Halbwertszeiten nach Beginn der Ablesungen), beträgt dann $\pm 3...4\%$ für die gewählten Konzentrationen.

Für die Bestimmung der RG-Konstanten mit Äthylacetat als Lösungsmittel sowie der Aktivierungsenergie beim Cyclooctatetraen wurde deshalb ein anderes Verfahren eingeschlagen. Man verzichtete auf Regelstromstöße und regelte dafür die Leistung des Tauchsieders sehr sorgfältig von Hand ein. Bei dem geringen Wärmebedarf befand sich der Thermostat immer auf einer Temperatur, die nun wegen fehlender Regelstromstöße genauer definiert war. Natürlich blieb die Temperatur, weil unregelt, nicht konstant, sondern stieg oder fiel ganz langsam. Etwa alle 10-15 Min. wurde die Heizleistung entsprechend nachgeregelt. Die Temperatur entfernte sich nie mehr als 0.01° vom Sollwert. Der Meniskusstand mußte natürlich temperaturkorrigiert werden. Die Schwankungen der korrigierten Menisken entsprach einem Temperaturfehler von $\pm 0.0005^{\circ}$.

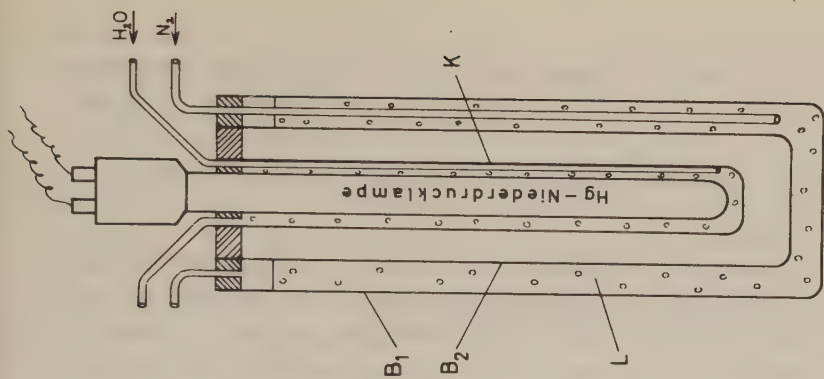


Abb. 23 Bestrahlungsapparatur

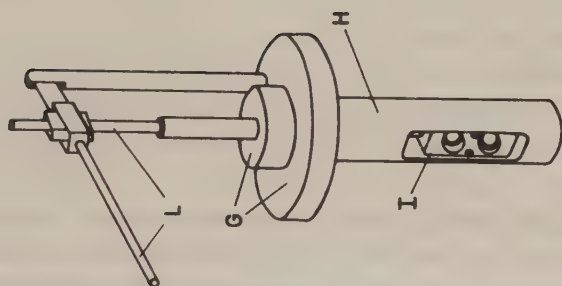


Abb. 22 Tieftemperaturkuvette

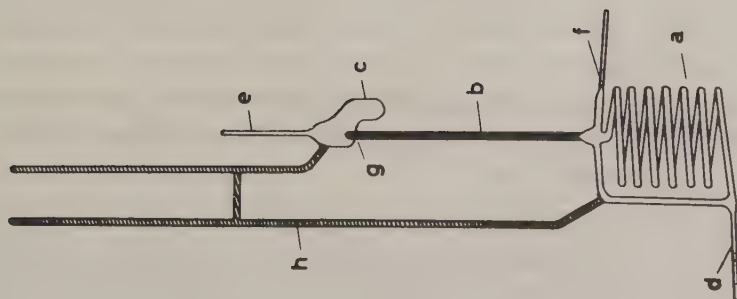


Abb. 21 Dilatometer

b) Meßtechnik

Ein 50-ccm-Meßkölbchen wurde mit dem Dienophil beschickt und mit Lösungsmittel aufgefüllt. Dann fügte man ein Röhrchen mit eingewogenem Cyclooctatetraen hinzu und mischte gründlich durch. Mit der Lösung wurde der ganze untere Teil des Dilatometers gefüllt; nur der Ansatz f blieb frei zum Abschmelzen.

Da bei Raumtemperatur die Sättigungskonzentration von Tetracyanäthylen in Dioxan nur etwa 4% beträgt, mußten beim System Cyclooctatetraen/Tetracyanäthylen/Dioxan Meßkölbchen, Spritze und Dilatometer vor der Füllung angewärmt werden. Für das Dilatometer empfahl sich insbesondere ein Luftbad von 70°, improvisiert aus einer Schachtel mit Föhn. Auf diese Weise konnte man bequem einfüllen und abschmelzen.

Umgekehrt erforderte Perfluorcyclobutanon eine Kühlung aller Gefäße mit Eis/Kochsalz-Mischung unter Feuchtigkeitsschluß. Statt eines Meßkölbchens wurde eine kräftige Schliff-Flasche mit Phenyl-cyclooctatetraen, 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff und einer Ampulle mit dem Keton beschickt. Nach Abkühlen zerstörte man die Ampulle durch heftiges Schütteln. Verluste an Perfluorcyclobutanon ließen sich begreiflicherweise beim Einfüllen in das Dilatometer nicht vermeiden. Deshalb wurden zur Berechnung der Dienophil-Konzentration aus dem wieder tiefgekühlten Dilatometer nach der Reaktion 2 ccm Lösung entnommen und mit 20 ccm 0.1n-Natronlauge behandelt. Die entstandene $\alpha.\alpha.\beta.\beta.\gamma.\gamma$ -Hexafluorbuttersäure konnte mit 0.1n-HCl und Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert werden.

Nach dem Einsetzen des Dilatometers in den Thermostaten stieg die Lösung rasch bis ins Überlaufgefäß. Durch kurzes Überheizen um 0.2-0.5° hatte man es in der Hand, soviel Flüssigkeit übertreten zu lassen, daß der Meniskus bei der eigentlichen Meßtemperatur in den geteilten Bereich der Kapillare unterhalb der Einschmelzstelle g gelangte. Im allgemeinen wurde eine konstante Meßtemperatur in 15 Min. erreicht. Diese Zeit konnte auf etwa 6 Min. abgekürzt werden, wenn man in das überheizte Bad entsprechend lange einen Metalkühler eintauchte.

Daraufhin wurden der Zeitnullpunkt festgelegt und für das Absinken des Meniskus während dreier Halbwertszeiten etwa 20-25 Wertepaare (h_t , t) bestimmt. Nach 10 Halbwertszeiten war der Endpunkt h_∞ erreicht. Zur Kontrolle für seine Konstanz dehnte man die Beobachtungen meist noch um weitere 10 Halb-

wertszeiten aus. Schließlich wurde die ausreagierte Lösung um etwa 0.5° höher geheizt; dabei stieg der Meniskus um einen bestimmten Betrag. Die Verschiebung pro Grad Temperaturdifferenz wurde berechnet und der Temperaturkorrektur der Meßpunkte zugrunde gelegt.

Der Volumeneffekt pro Molumsatz läßt sich folgendermaßen abschätzen: Die Kapillare, 0.7 mm im Durchmesser, hat einen Querschnitt von 0.004 cm^2 . Bei einer Einwaage von 1 mMol Cyclooctatetraen auf 50 ccm Lösung, von der 35 ccm vermessen wurden (Umsatz also 0.7 mMol), betrug die Fallhöhe des Meniskus etwa 9 cm. Der Volumenkontraktion berechnet sich also zu $0.036 \text{ ccm}/0.7 \text{ mMol}$ bzw. rund $50 \text{ ccm}/\text{Mol}$.

c) Auswertung

Die erhaltenen h_t wurden, falls nötig, zunächst temperaturkorrigiert. Nur die Hälfte aller Reaktionssysteme gab absolut konstante Endpunkte. Bei den übrigen beobachtete man zwischen der 10. und 20. Halbwertszeit eine gleichförmige geringe Wanderung des Meniskus bis zu $0.003 \text{ mm}/\text{min}$. Sie war in erster Näherung der Dienophil-Konzentration proportional. Deshalb extrapolierte man h_∞ auf Reaktionsbeginn. Für die übrigen Meßpunkte hat diese zweite Korrektur keine Bedeutung.

Eine Ausnahme bildet das System mit Fumarylchlorid in Äthylacetat. Bei der höchsten gemessenen Konzentration beträgt die Nebenreaktion $-0.022 \text{ mm}/\text{min}$, die Korrektur des Punktes nach 13 Halbwertszeiten $+27.5 \text{ mm}$. Es handelt sich dabei um eine Reaktion zwischen Dienophil und Lösungsmittel; ohne Phenylcyclooctatetraen wird die gleiche Wanderung des Meniskus erhalten. Nach entsprechender Korrektur aller Meßpunkte weisen die Kinetiken keine größeren Schwankungen (0.5-1.5%) auf als gewöhnlich (Statistischer Fehler von k_d : 1-3.5%; genauere Messungen: 0.3-1.1%).

Bei Perfluorcyclobutanon wurde eine Folgereaktion gefunden, die nicht der Zeit proportional ist. Die Meßreihe wurde deshalb nicht korrigiert. h_∞ wurde extrapoliert aus Ablesungen bis 70% Umsatz. Bei den ersten Meßreihen versuchte ich, ohne Korrekturen für h_∞ auszukommen. Wegen der Inkonstanz des Endpunktes erschien das System mit Perfluorcyclobutanon deshalb unbrauchbar, und eine präparative Nacharbeitung unterblieb. Erst nach Abschluß der experimentellen Versuche ergab eine Überprüfung, daß es leidlich möglich ist, das System im oben genannten Sinne auszuwerten.

Die so korrigierten Wertepaare (h_t , t) lieferten nach Umrechnung auf $\log((h_0 - h_\infty)/(h_t - h_\infty))$ jeweils einen Punkt der Geraden in den Abb. 24 bis 39. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur jeder zweite Punkt eingetragen. Laut Gleichung (VIII) ist dann $k_d = 2.303 \cdot \lg \alpha$.

Die Prozentzahlen auf der rechten Seite der Diagramme entsprechen dem Reaktionsumsatz. Die angegebenen Konzentrationen der Komponenten beziehen sich auf Raumtemperatur und die eingewogenen Mengen. In allen übrigen Tabellen sind dagegen temperaturkorrigierte Konzentrationen enthalten. Die benötigten thermischen Ausdehnungskoeffizienten wurden der Literatur entnommen ⁴⁶, für Tetrahydrofuran zu 0.0011/Grad selbst bestimmt. Hervorzuheben ist, daß sich die Volumenkorrektur nur auf die Berechnung des Verhältnisses k_2/k_{-1} , nicht aber des Parameters k_1 auswirkt.

d) Kinetische Versuche mit geringem Dienophil-Überschuß

Eine besondere Behandlung erforderten die Kinetiken mit kleinem Überschußverhältnis, weil die Änderung der Dienophil-Konzentration während der Reaktion nicht mehr vernachlässigt werden durfte. Im folgenden sei mit $[D]$ immer die Endkonzentration gemeint. Die aktuelle Konzentration ist dann $[D] + [C]$. Dieser Wert wird an Stellé von $[D]$ in Gleichung (III) eingesetzt; der Übersichtlichkeit halber sind die eckigen Klammern fortgelassen:

$$\frac{dC}{dt} = -k_1 C \frac{k_2 (C+D)}{k_{-1} + k_2 (C+D)} \quad (\text{XXIV})$$

$$\text{umgeformt} \quad -k_1 dt = dC \frac{k_{-1} + k_2 (C+D)}{k_2 C (C+D)} = \frac{dC}{C} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_2 D}\right) - \frac{dC}{C+D} \cdot \frac{k_{-1}}{k_2 D} \quad (\text{XXV})$$

$$\text{integriert} \quad -k_1 t = \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_2 D}\right) \ln \frac{C}{C_0} - \frac{k_{-1}}{k_2 D} \ln \frac{C+D}{C_0+D} \quad (\text{XXVI})$$

Der größeren Anschaulichkeit wegen eliminiert man k_2/k_{-1} durch Einführung einer Hilfsgröße k . Sie sei definiert als das k_d , das man theoretisch bei einer dauernd aufrecht erhaltenen Dienophilkonzentration $[D]$ beobachten würde.

$$k \equiv k_d([D]) = k_1 \cdot \frac{k_2 D}{k_2 D + k_{-1}} \quad (\text{XXVII})$$

$$\text{bzw.} \quad \frac{k_{-1}}{k_2} = D \frac{k_1 - k}{k} \quad (\text{XXVIII})$$

Substitution in (XXVI) gibt:

$$k_1 t + \left(1 + \frac{k_1 - k}{k}\right) \ln \frac{C}{C_0} - \frac{k_1 - k}{k} \ln \frac{C + D}{C_0 + D} = 0 \quad (\text{XXIX})$$

$$\text{oder} \quad k k_1 t - k_1 \ln \frac{C_0}{C} + (k_1 - k) \ln \frac{C_0 + D}{C + D} = 0 \quad (\text{XXX})$$

Schließlich nach k aufgelöst:

$$k = k_1 \cdot \frac{\ln(C_0/C) - \ln((C_0 + D)/(C + D))}{k_1 t - \ln((C_0 + D)/(C + D))} \quad (\text{XXXI})$$

$$\text{mit} \quad C = h_t - h_\infty$$

$$C_0 = h_0 - h_\infty$$

$$D = U \cdot (h_0 - h_\infty) \quad (U = D/C_0)$$

Während der Index bei h_0 sonst überall den Beginn der Ablesungen bezeichnet, bezieht er sich in diesem speziellen Fall auf den Anfang der Reaktion.

Die Funktion $k = f(k_1; h_0; h_t; h_\infty; t; U)$ enthält drei Parameter k_1 , h_0 und die mit t zusammenhängende Nullzeit, die nur ungefähr bekannt sind. Da die partiellen Ableitungen aber klein sind, konnte man k mit genügender Genauigkeit berechnen. Wie man aus dem Steigen des Meniskus nach dem Einsetzen des Dilatometers in den Thermostaten erkennen konnte, hatte sich die Temperatur nach einer Minute bis auf 0.2° ausgeglichen. Als Nullzeit wurde deshalb der Punkt 0.5 Min. nach dem Einsetzen des Dilatometers definiert. Da man bei allen fraglichen Reaktionen immer vor 10% Umsatz mit den Messungen beginnen konnte, ließ sich h_0 extrapolieren. k_1 schließlich war von den Kinetiken bei höherer Konzentration annähernd bekannt. Das Verfahren sei an einem Beispiel erläutert: Die beiden Kinetiken mit den Molverhältnissen 10 bzw. 30 in Abb. 33 verlaufen nach erster Ordnung und geben die zwei Punkte nahe der Ordinate auf der obersten Geraden in Abb. 14. Die Auswertung der Kinetik für den dritten Punkt ist von allen überhaupt gemessenen Kinetiken am meisten

abhängig von k_1 . Setzt man willkürlich für k_1 den offensichtlich zu großen Wert $1.0 \cdot 10^{-3} \text{sec}^{-1}$, so erhält man $k = 17.7 \cdot 10^{-5} \text{sec}^{-1}$. Zeichnet man mit diesem k ein Bodenstein-Diagramm analog Abb. 14, so ergibt sich als Ordinatenabschnitt ein besseres $k_1 = 53.4 \cdot 10^{-5} \text{sec}^{-1}$, und daraus ein neues k ($19.7 \cdot 10^{-5} \text{sec}^{-1}$) usw. Obwohl sich k_1 sehr geändert hat, trifft dasselbe nicht für k zu. Das Verfahren konvergiert also rasch und ist dementsprechend zuverlässig. Die Unsicherheit des endgültigen k_1 rührt hauptsächlich her von den beiden Punkten neben der Ordinate und überträgt sich auf k in vernachlässigbarem Maße. Es sei betont, daß trotz der Abhängigkeit über k_1 der dritte Punkt aus k selbständig ist: Die drei Punkte lassen sich durch geeignete Wahl von k_1 nicht genau auf eine Gerade bringen.

Der Ausdruck (XXXI) erwies sich bald für die manuelle Rechnung als zu schwerfällig. Außerdem ist es im Interesse der Genauigkeit nicht ganz einwandfrei, jeden h_t -Wert immer wieder mit h_0 und h_∞ zu koppeln. Anfangs- und Endpunkt erhalten dadurch ein unzulässiges Gewicht, obwohl gerade sie durch evtl. noch nicht vollständige Thermostatisierung und Extrapolation bzw. durch Nebenreaktionen besonders ungenau sind. Die größere Menge der Zwischenwerte verliert damit jeden Einfluß auf das Meßergebnis und kann höchstens zur Kontrolle dienen, ob Anfangs- und Endwerte einigermaßen richtig bestimmt wurden. Aus diesen Gründen führte man mit Hilfe eines elektronischen Rechenprogramms eine vollständige Fehlerausgleichsrechnung nach NEWTON und GAUSS ⁴⁷ durch: Minimiert wurden die Meniskusfehler mit k , h_0 - h_∞ und h_0 als freien Parametern (s. Anhang). Neben dem Bestwert von k und seiner relativen Ungenauigkeit lieferte das Verfahren u.a. den mittleren Beobachtungsfehler.

Das Programm war natürlich für sämtliche Kinetiken brauchbar. Deshalb wurden alle angegebenen k_d -Werte berechnet und nicht etwa den Zeichnungen entnommen. Der Definition (XXVII) entsprechend erhält man dabei RG-Konstanten, wie sie gegen Ende der Reaktion zu beobachten sind. Das ist bei der Auftragung gegen $[D]$ zu berücksichtigen; man muß deshalb die Endkonzentrationen einsetzen. Bei der Einführung von k_d wurde von dessen geringer Änderung während der Reaktion abgesehen. Es sei jetzt schärfer definiert $k_d \equiv k$. In diesem Sinne sind alle Zahlenangaben dieser Arbeit zu verstehen.

Als Beispiel sei in Tabelle 8 das Protokoll der Umsetzung von Phenylcyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen angeführt.

Tabelle 8 Umsetzung von Phenyl-cyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen in Äthylacetat bei 78.0°.

Einwaage: 180.2 mg (1 mMol) Phenyl-cyclooctatetraen ($\hat{=}$ 20 mMol/l)
256.2 mg (2 mMol) Tetracyanäthylen ($\hat{=}$ 40 mMol/l)

Thermostatisierung: 5.0 min
Kapillare: II
Dienophilendkonz.: 20 mMol/l, korrigiert 18.52 mMol/l
Temperaturkorrektion: 159 mm/Grad
Nebenreaktion: -0.0025 mm/min } bereits berücksichtigt

t (min.)	h_t (mm)	$\log \frac{h_0 - h_\infty}{h_t - h_\infty}$	Fehler (mm)
0	h_0 117.4	--	+ 0.4
2	114.3	0.0160	+ 0.1
4	111.7	0.0301	+ 0.2
6	108.9	0.0456	$\pm$ 0.0
8	106.3	0.0602	- 0.1
10	103.9	0.0747	- 0.1
12	101.5	0.0893	- 0.2
14	99.4	0.1029	- 0.1
16	97.1	0.1176	- 0.2
18	94.9	0.1311	- 0.2
20	93.0	0.1457	- 0.2
22	91.4	0.1575	$\pm$ 0.0
(24)	(90.4)	(0.1644)	(+ 0.9)
28	85.9	0.1990	- 0.1
32	82.9	0.2246	$\pm$ 0.0
36	79.9	0.2508	$\pm$ 0.0
40	77.1	0.2767	$\pm$ 0.0
44	74.6	0.3008	+ 0.2
48	72.2	0.3263	+ 0.2
56	67.7	0.3779	+ 0.1
64	63.6	0.4296	+ 0.4
72	60.3	0.4776	$\pm$ 0.0
88	54.6	0.5738	- 0.1
104	50.2	0.6669	- 0.1
120	46.8	0.7557	$\pm$ 0.0
152	41.6	0.9409	- 0.1
1112	h_∞ 31.8	--	$\pm$ 0.0

Ergebnis: $k = 19.75 \cdot 10^{-5} \cdot \text{sec}^{-1} \pm 1.0\%$
 $k/[D] = 1.065 \cdot 10^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Liter}$
Mittlerer Beobachtungsfehler: 0.16 mm.

e) Zusammenfassung der Daten

Tabelle 9 RG-Konstanten und Konzentrationen für die DIELS-ALDER-
Umsetzungen des Cyclooctatetraens

Dienophil Lösungsmittel Temperatur	Dienophil -Endkonz. (mMol/l)	Eingesetztes Mol- verhältnis	$k_d \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	$k_d \cdot 10^5/[D]$ (l/Mol·sec)
Maleinsäureanhydrid	143.1	5	3.78	26.4
Chlorbenzol	322.0	10	9.78	30.4
140° (Abb. 24)	500.9	15	14.8	29.5
	679.8	20	20.3	29.8
	1037.6	30	32.6	31.4
Dicyanmaleinsäure-imid	73.56	5	20.7	281
Dioxan	119.5	7.5	25.2	211
100° (Abb. 25)	211.5	12.5	30.3	143
	349.4	20	34.2	97.8
Tetracyanäthylen	147.1	5	14.1	95.7
Dioxan	239.1	7.5	19.0	79.3
100° (Abb. 26)	331.0	10	22.7	68.4
	514.9	15	28.9	56.1
	1066.6	30	37.6	35.3
Tetracyanäthylen	144.1	5	9.53	66.1
Äthylacetat	234.2	7.5	14.2	60.8
100° (Abb. 27)	414.4	12.5	20.7	49.9
	684.7	20	27.1	39.5
	1045.0	30	33.9	32.5
Tetracyanäthylen	74.70	5	2.83	37.8
Dioxan	121.4	7.5	3.86	31.8
85.2° (Abb. 28)	354.8	20	6.20	17.5
	541.5	30	7.20	13.3
Tetracyanäthylen	73.94	5	5.85	79.1
Dioxan	120.1	7.5	8.36	69.6
95.2° (Abb. 29)	351.2	20	15.6	44.5
	536.0	30	18.3	34.2
Tetracyanäthylen	73.19	5	10.2	140
Dioxan	118.9	7.5	15.7	132
104.8° (Abb. 30)	347.7	20	32.9	94.6
	530.6	30	40.0	75.3

Tabelle 10 RG-Konstanten und Konzentrationen für die DIELS-ALDER-
Umsetzungen des Phenyl-cyclooctatetraens

Dienophil Lösungsmittel Temperatur	Dienophil -Endkonz. (mMol/l)	Eingesetztes Mol- verhältnis	$k_d \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	$k_d \cdot 10^5 / [D]$ (l/Mol·sec)
Tetracyanäthylen	18.96	2	4.46	236
Äthylacetat	170.6	10	6.78	39.1
60.0° (Abb. 31)	549.8	30	7.38	13.4
Tetracyanäthylen	18.67	2	10.3	552
Äthylacetat	56.01	4	16.1	286
70.0° (Abb. 32)	168.0	10	20.0	119
	541.4	30	22.1	40.6
	914.8	50	23.1	25.2
Tetracyanäthylen	18.52	2	19.8	1067
Äthylacetat	166.7	10	43.6	262
78.0° (Abb. 33)	537.0	30	50.0	93.1
Tetracyanäthylen	151.7	5	18.5	122
Tetrahydrofuran	341.2	10	21.6	63.3
70° (Abb. 34)	530.8	15	20.5	38.6
	720.4	20	18.5	25.7
	1099.6	30	19.9	18.1
Dicyanmaleinsäure-imid	75.83	5	21.7	286
Tetrahydrofuran	123.2	7.5	22.5	183
70° (Abb. 35)	218.0	12.5	23.3	107
	360.2	20	23.5	65.2
Maleinsäureanhydrid	436.0	12.5	3.09	7.08
Tetrahydrofuran	910.0	25	6.12	6.73
70° (Abb. 36)	1857.9	50	10.6	5.68
Fumarsäuredichlorid	153.0	9.195	5.03	32.8
Äthylacetat	324.4	18.37	8.52	26.2
70° (Abb. 37)	666.7	36.71	12.6	18.9
	1017.6	55.50	14.8	14.5
Fumarsäuredichlorid	244.5	7.485	8.12	28.8
Tetrachlorkohlenstoff	492.0	14.05	12.1	24.5
70° (Abb. 38)	727.8	20.30	13.6	17.8
	984.7	27.12	16.6	16.2
Perfluorcyclobutanon	177	5.69	11.9	67.6
Tetrachlorkohlenstoff	286	8.58	13.3	46.6
70° (Abb. 39)	377	11.0	14.3	37.9
	528	15.0	17.1	32.3

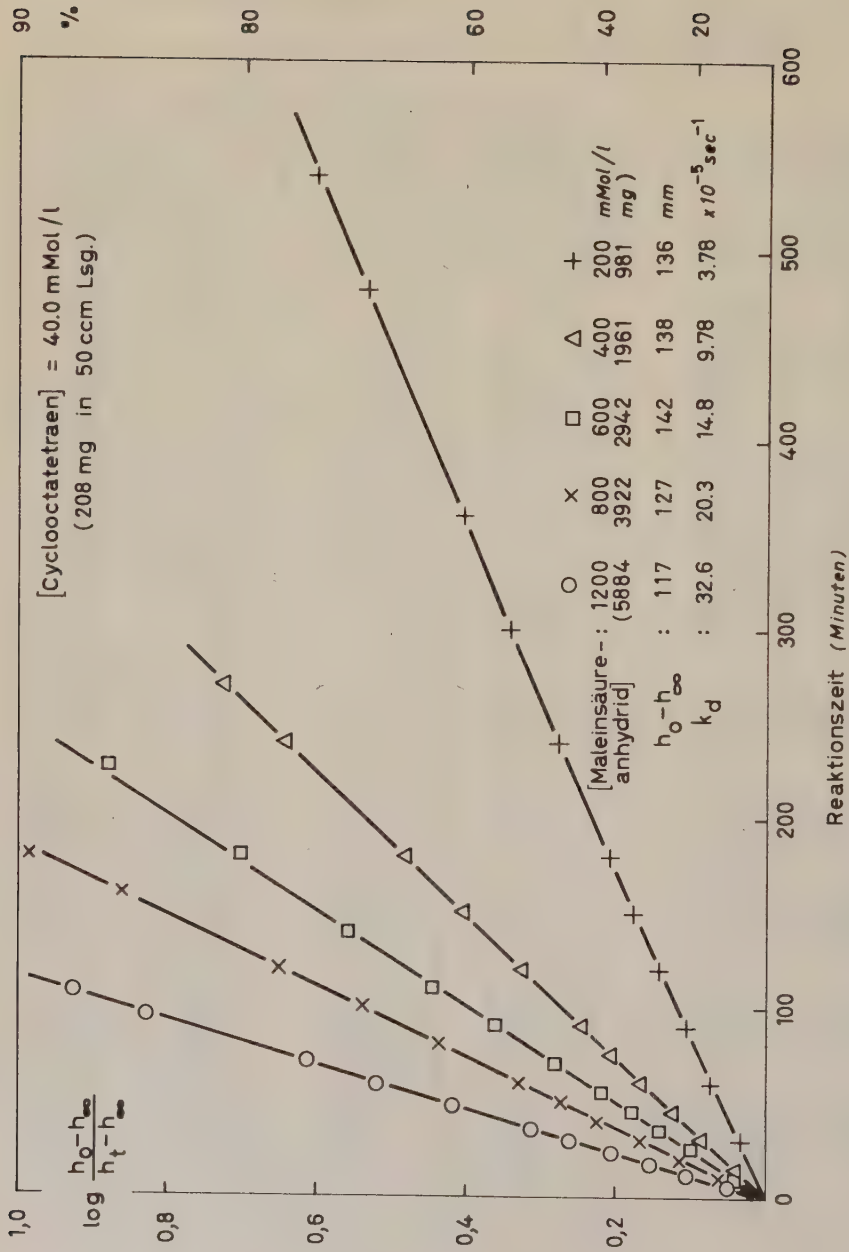


Abb. 24 Kinetik der Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Maleinsäureanhydrid in Chlorbenzol bei 140°

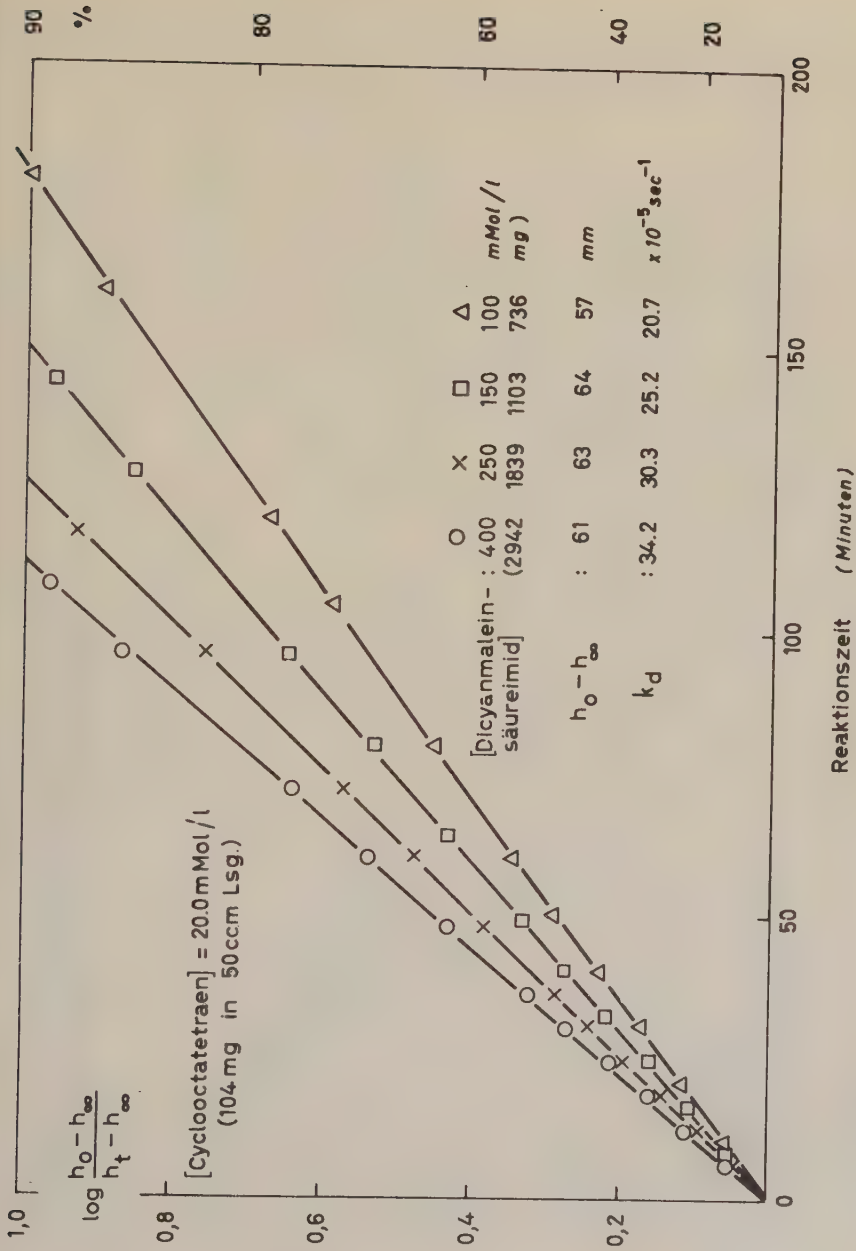


Abb. 25 Kinetik der Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Dicyanmaleinsäure-imid in Dioxan bei 100°

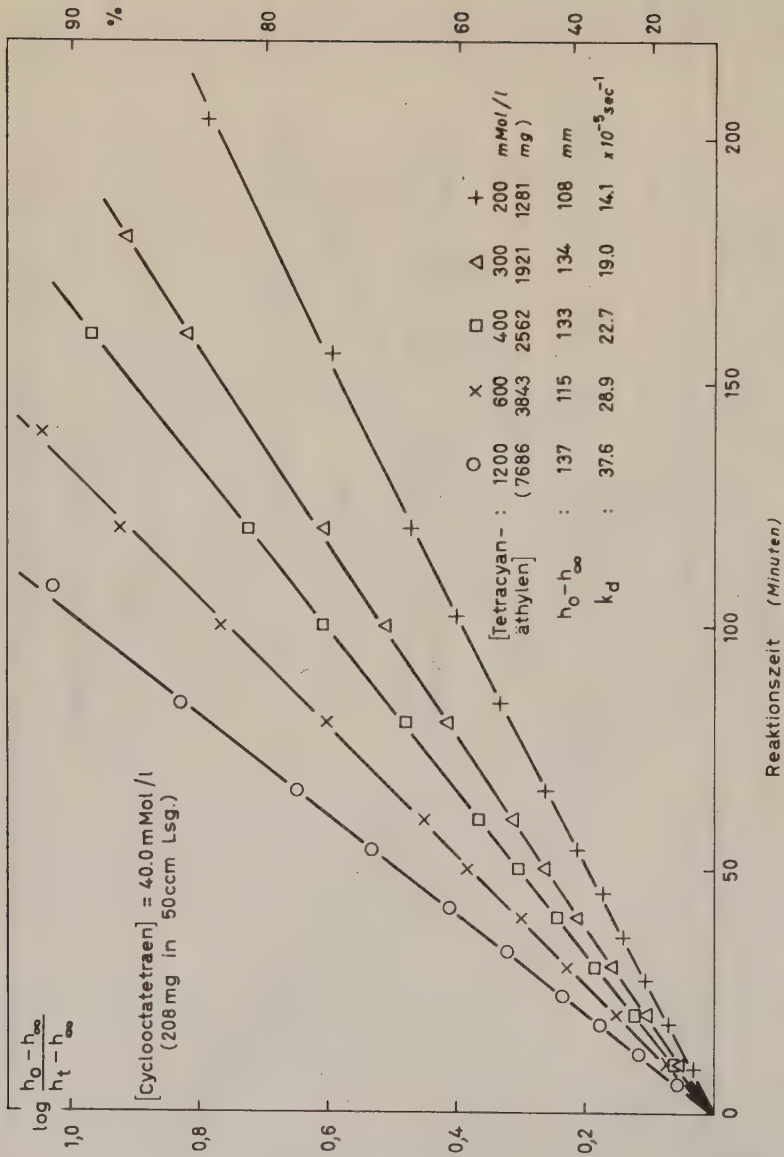


Abb. 26 Kinetik der Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen in Dioxan bei 100°

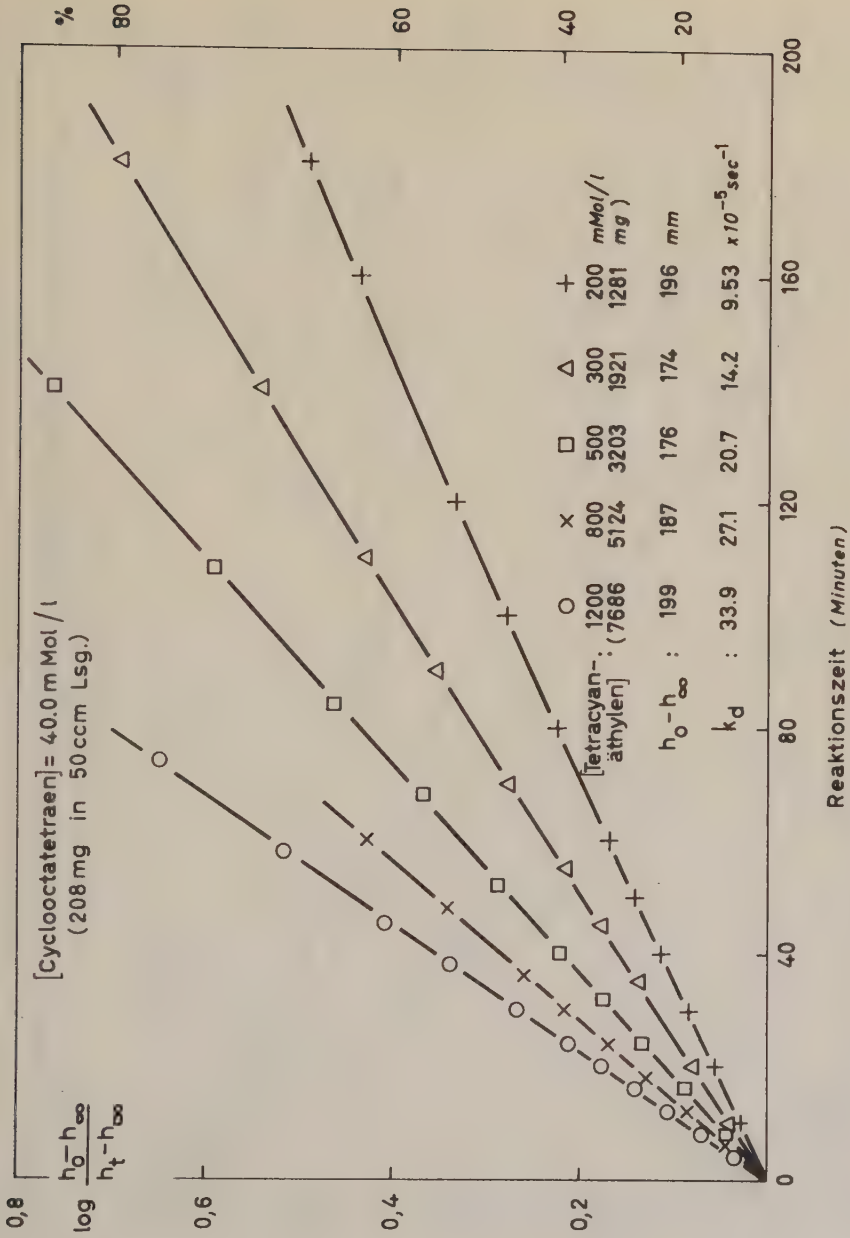


Abb. 27 Kinetik der Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen in Äthylacetat bei 100°

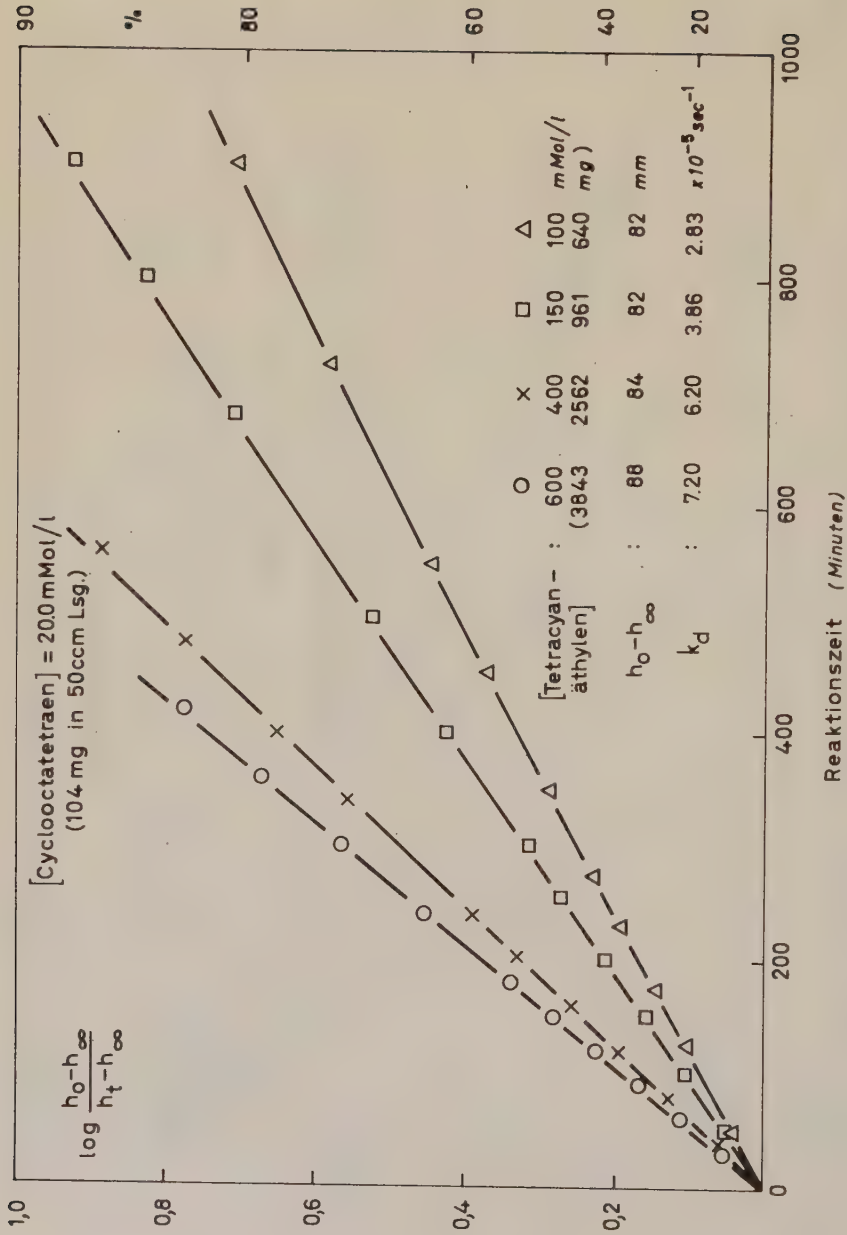


Abb. 28 Kinetik der Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen in Dioxan bei 85.2°

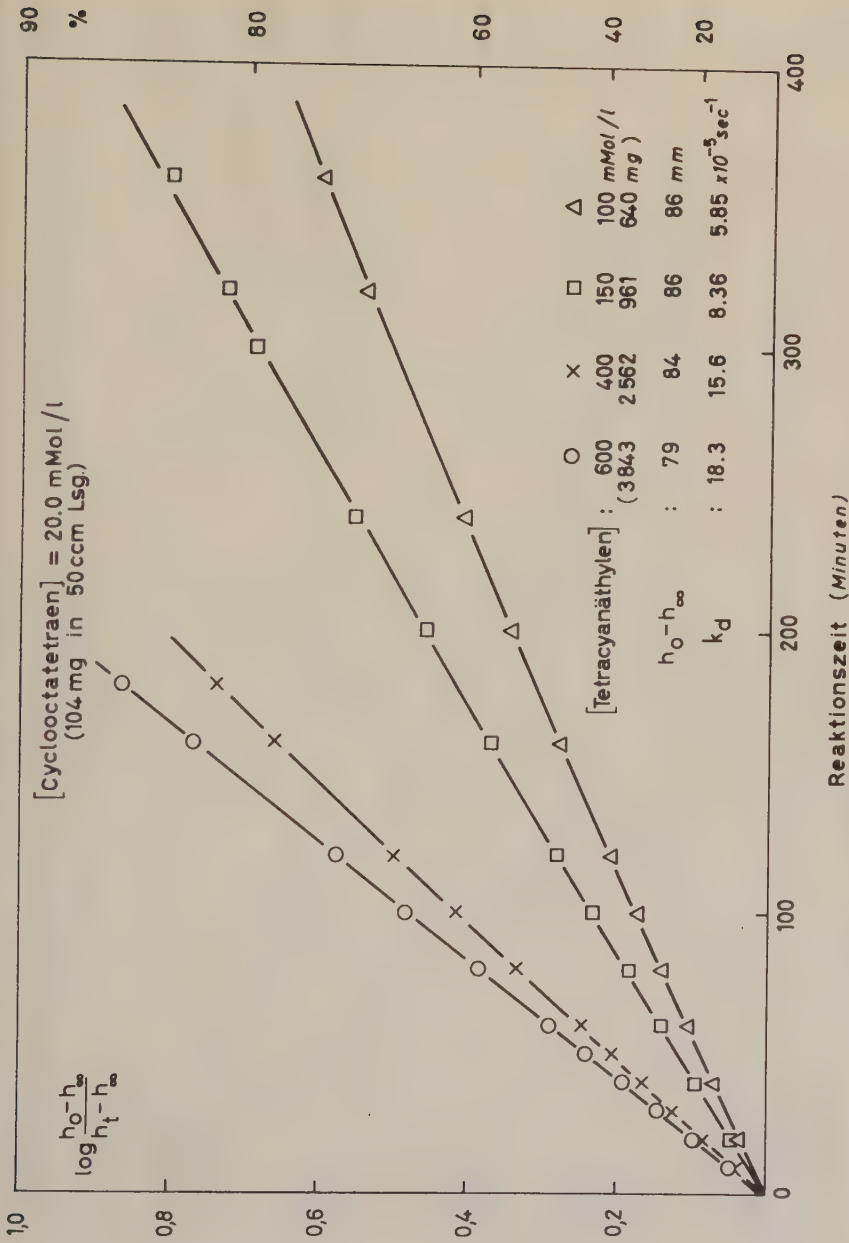


Abb. 29 Kinetik der Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen in Dioxan bei 95.2°

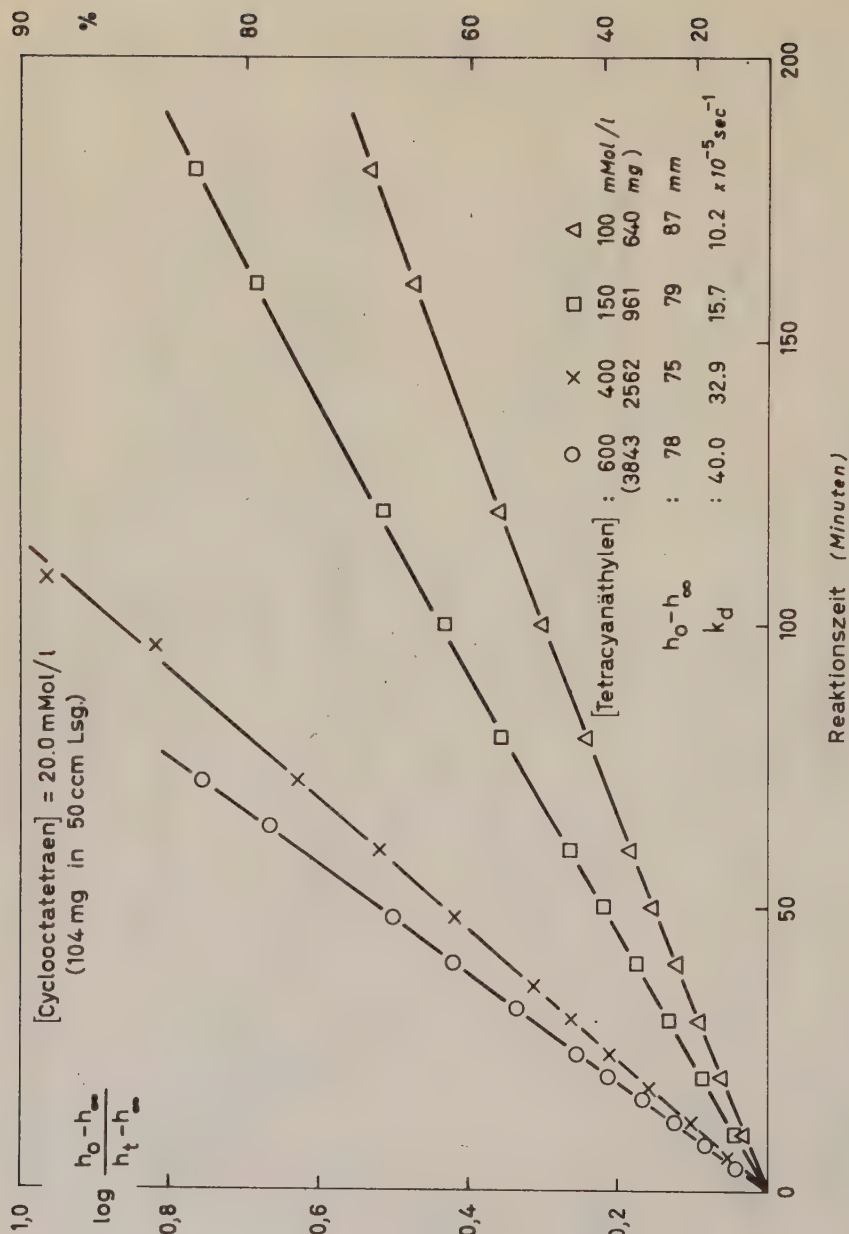


Abb. 30 Kinetik der Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen in Dioxan bei 104.8°

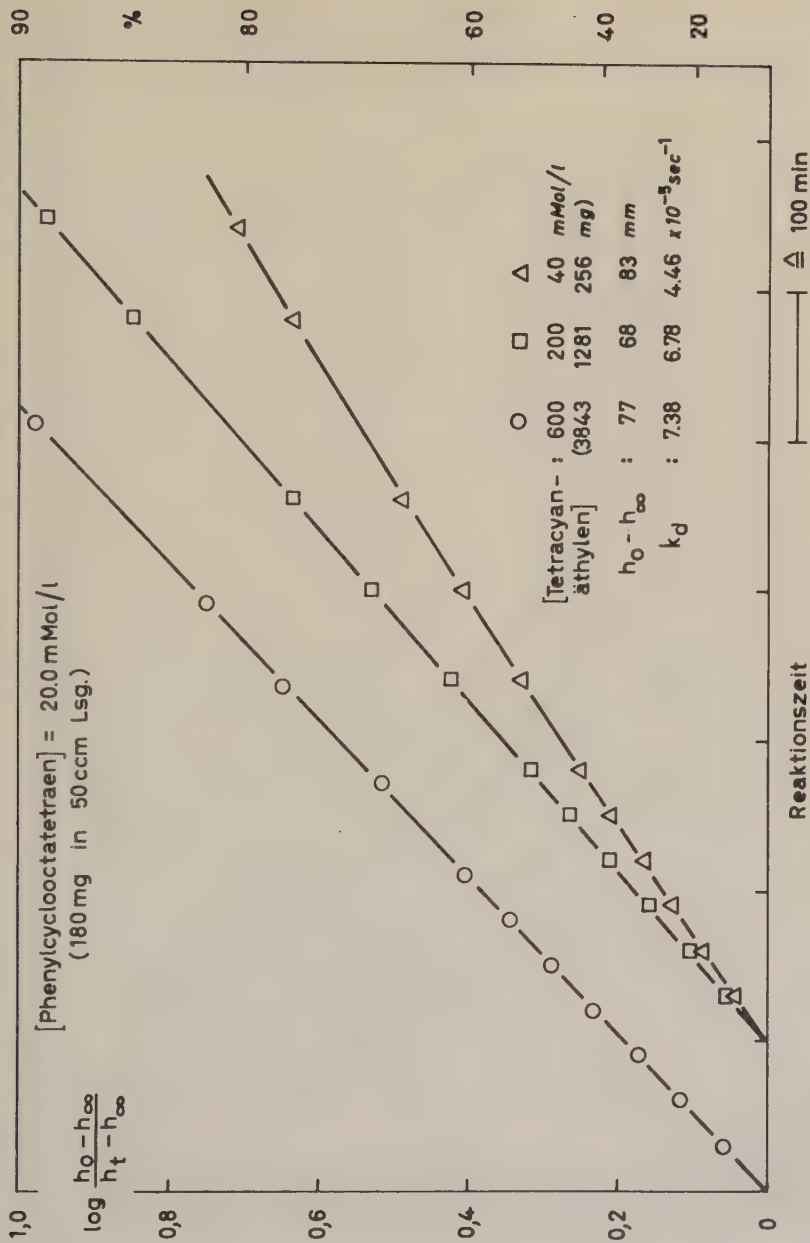


Abb. 31 Kinetik der Umsetzung von Phenylcyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen in Äthylacetat bei 60,0°

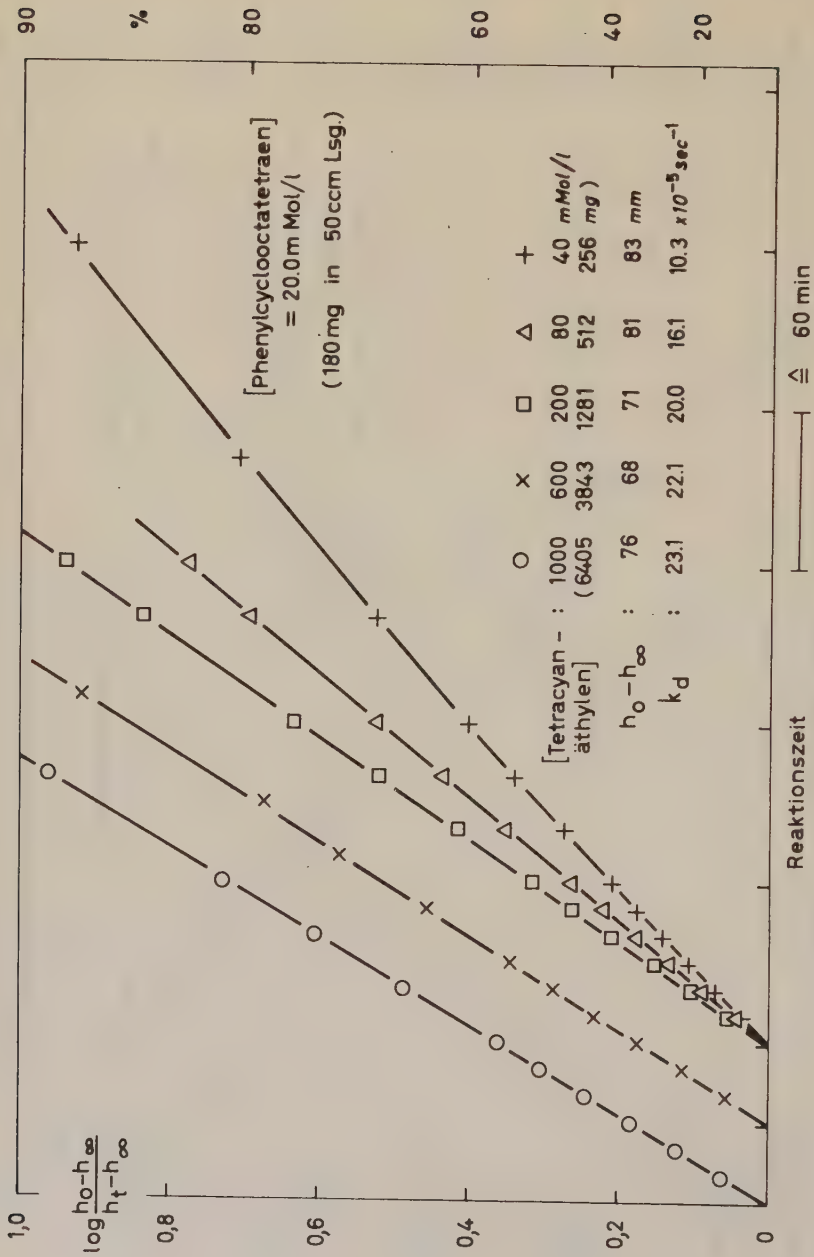


Abb. 32 Kinetik der Umsetzung von Phenylcyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen in Äthylacetat bei 70.0°

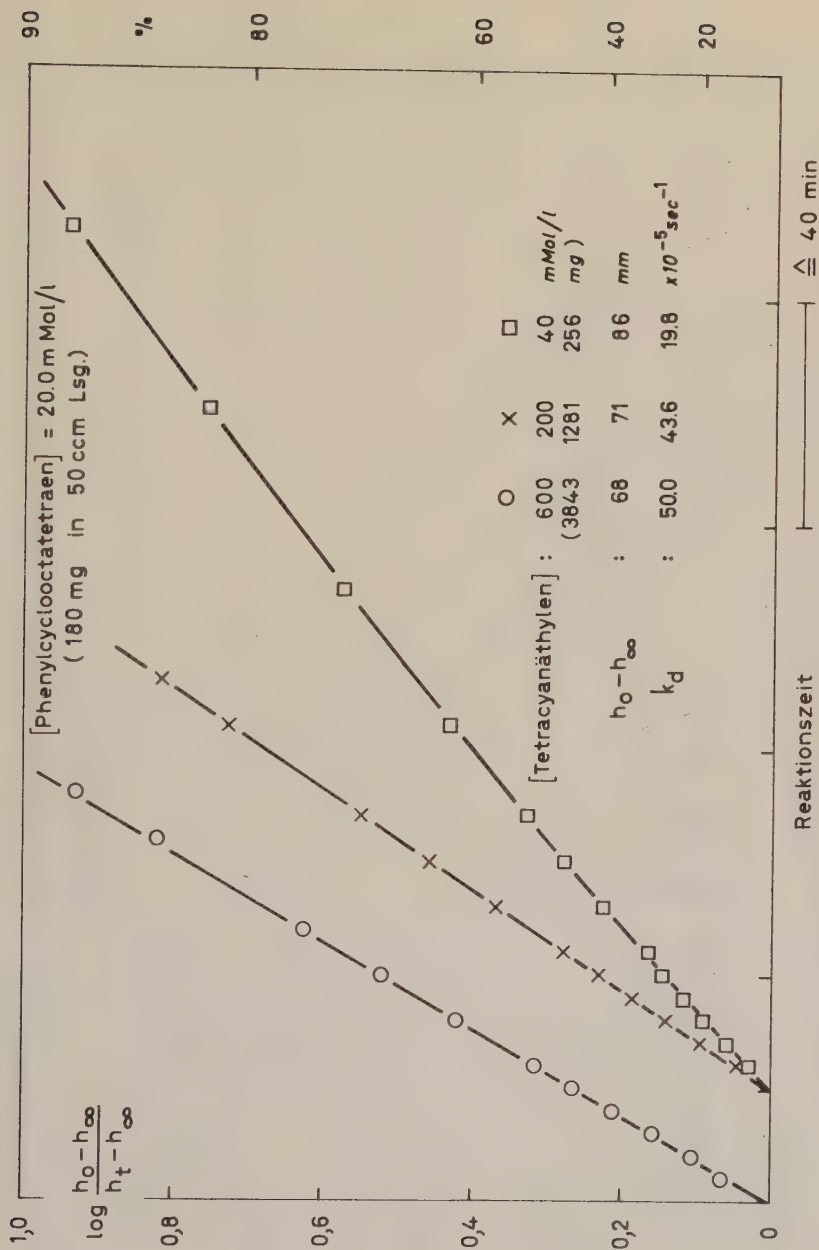


Abb. 33 Kinetik der Umsetzung von Phenylcyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen in Äthylacetat bei 78.0°

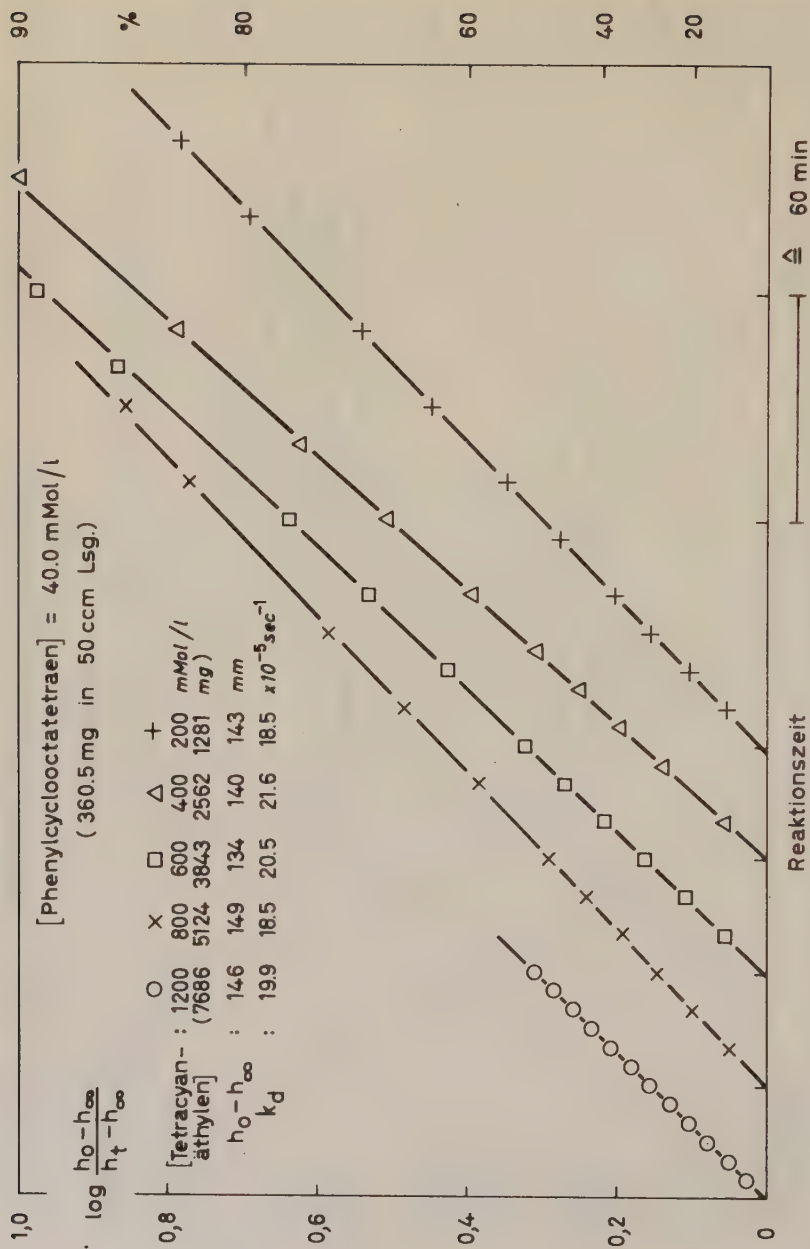


Abb. 34 Kinetik der Umsetzung von Phenylcyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen in Tetrahydrofuran bei 70°

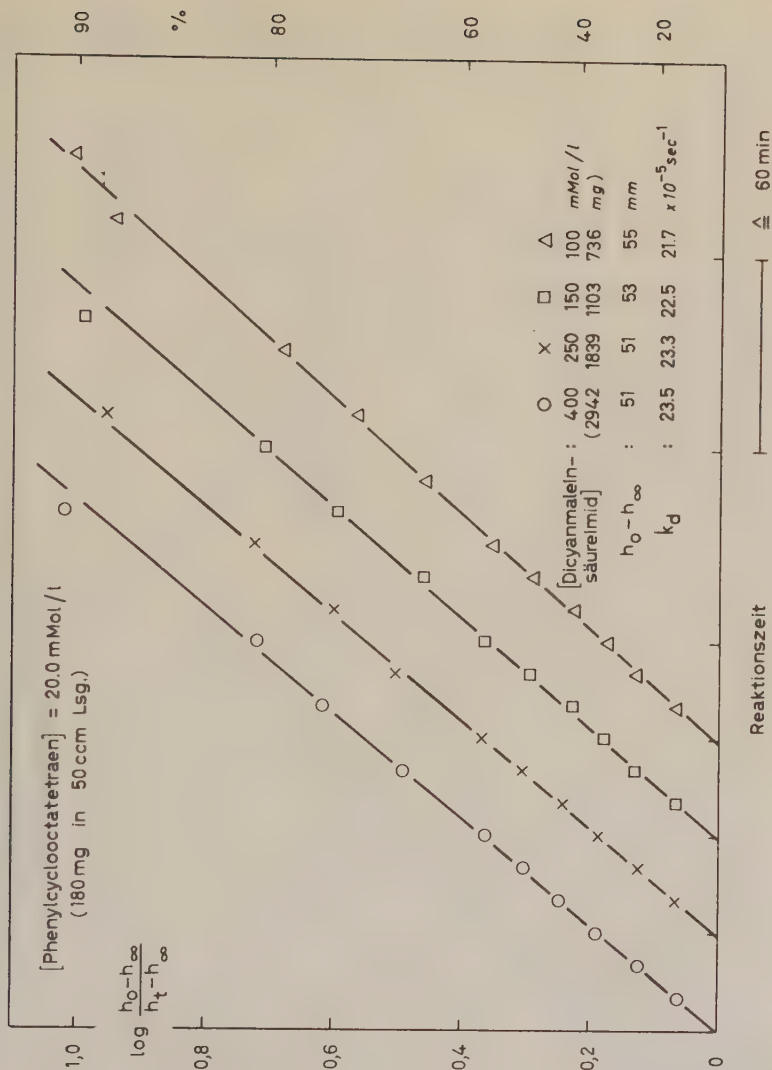


Abb. 35 Kinetik der Umsetzung von Phenylcyclooctatetraen mit Dicyanmaleinsäureimid in Tetrahydrofuran bei 70°

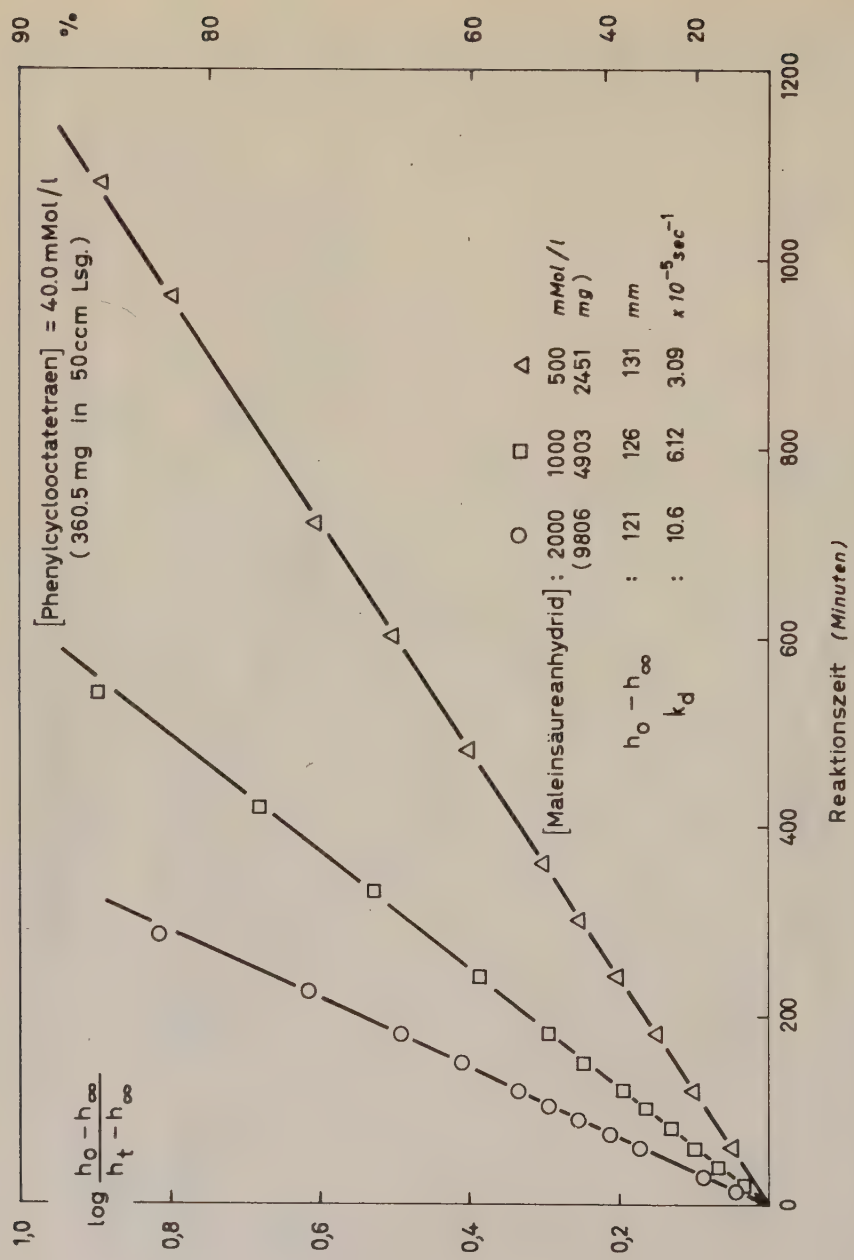


Abb. 36 Kinetik der Umsetzung von Phenylcyclooctatetraen mit Maleinsäureanhydrid in Tetrahydrofuran bei 70°

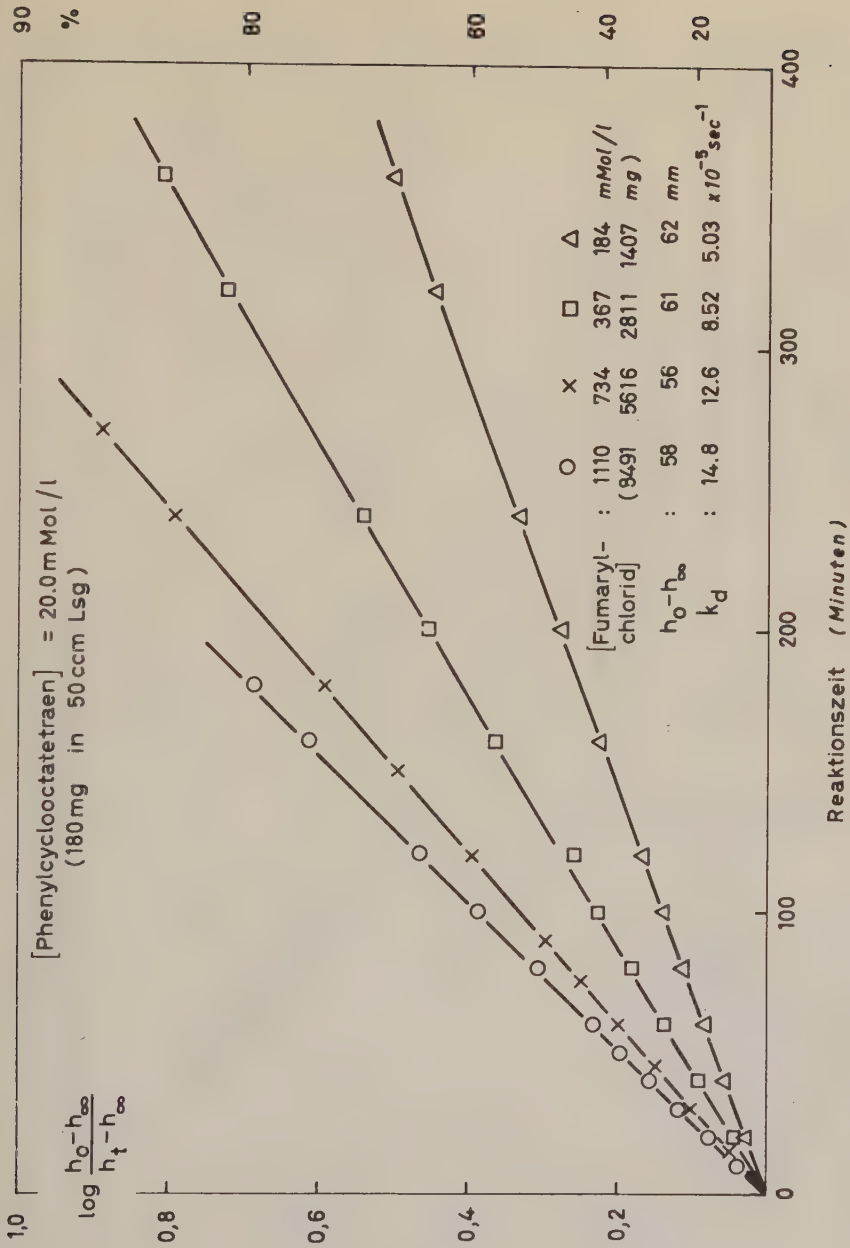


Abb. 37 Kinetik der Umsetzung von Phenylcyclooctatetraen mit Fumarylchlorid in Äthylacetat bei 70°

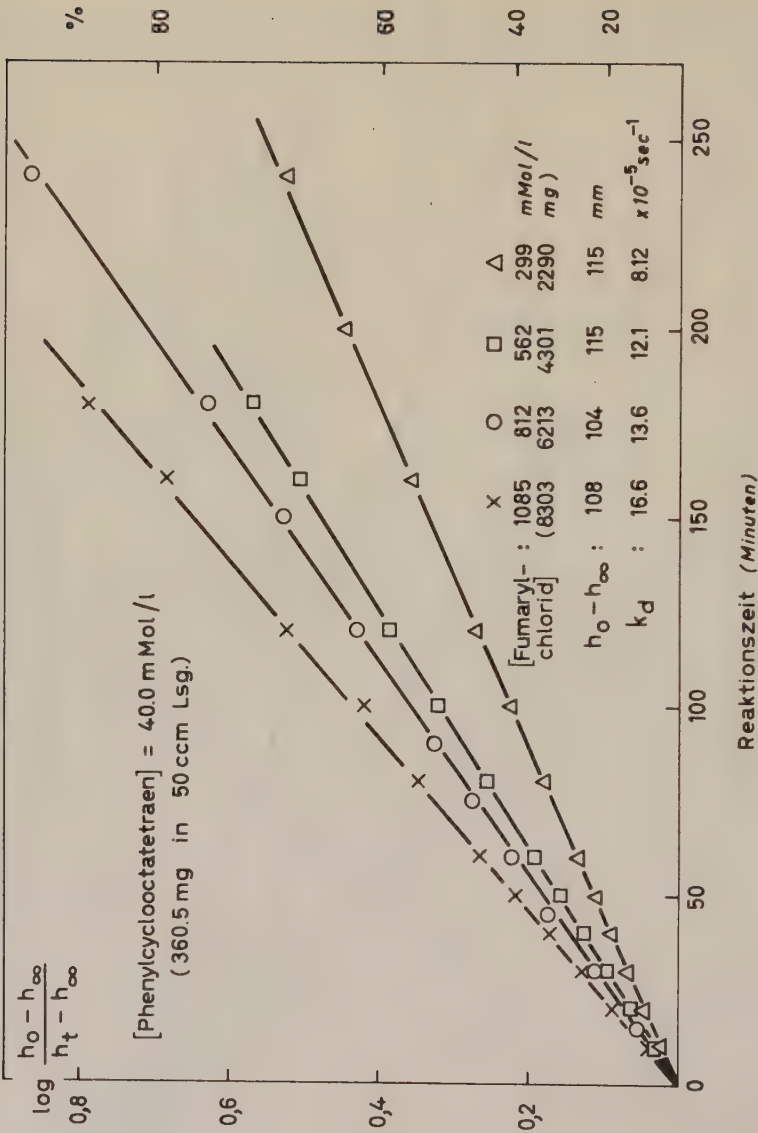


Abb. 38 Kinetik der Umsetzung von Phenylcyclooctatetraen mit Fumarylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff bei 70°

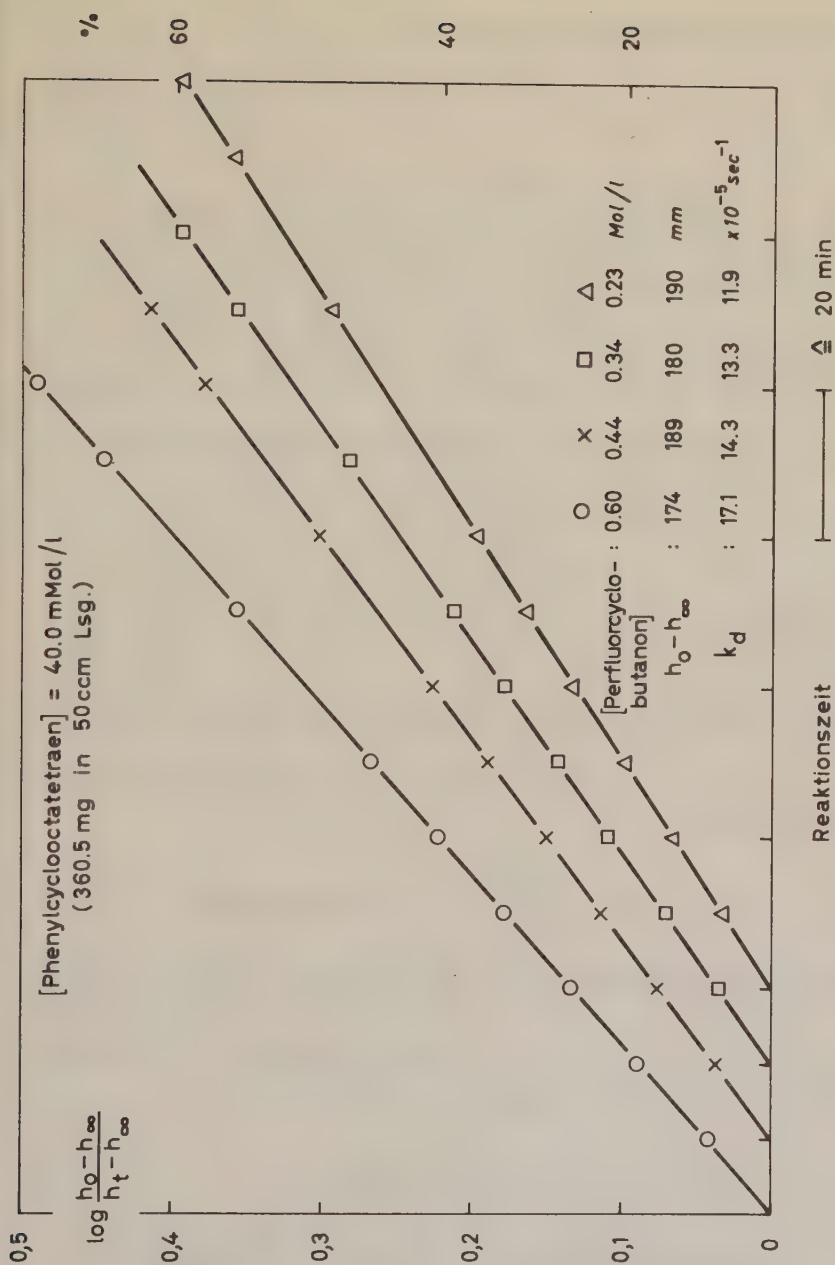


Abb. 39 Kinetik der Umsetzung von Phenylcyclooctatetraen mit Perfluorocyclobutanon in Tetrachloroethan bei 70°

f) Berechnung der Aktivierungsparameter

Tabelle 11 Umsetzung von Cyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen in Dioxan bei verschiedenen Temperaturen

T	$10^3/T$	log T	$k_1 \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	log k_1 +5	log(k_1/T) +7
358.4	2.790	2.5544	9.35	0.9708	0.4164
368.4	2.714	2.5663	28.1	1.4487	0.8824
378.0	2.646	2.5775	76.0	1.8808	1.3033

Tabelle 12 Umsetzung von Phenyl-cyclooctatetraen mit Tetracyanäthylen in Äthylacetat bei verschiedenen Temperaturen

T	$10^3/T$	log T	$k_1 \cdot 10^5$ (sec ⁻¹)	log k_1 +5	log(k_1/T) +7
333.2	3.001	2.5227	7.41	0.8698	0.3471
343.2	2.914	2.5356	22.8	1.3579	0.8223
351.2	2.847	2.5456	52.2	1.7177	1.1721

Aktivierungsenergie E_A und Aktionskonstante A wurden nach der ARRHENIUS-Gleichung bestimmt.

$$\log k_1 = \log A - \frac{E_A}{4.576 \cdot T} \quad (\text{cal/Mol; Grad}) \quad (\text{XXXII})$$

Die graphische Darstellung von $\log k_1$ gegen $1/T$ (Abb. 40) ergibt eine Gerade G_1 mit der Steigung $\text{tg } \gamma = -E_A/4.576$ und dem Ordinatenabschnitt $\log A$.

In gleicher Weise ließen sich aus der EYRING-Gleichung ⁴⁸ die Aktivierungsenthalpie ΔH^* und die Aktivierungsentropie ΔS^* ermitteln:

$$\log \frac{k_1}{T} = \log \frac{K_B}{h} + \frac{\Delta S^*}{4.576} - \frac{\Delta H^*}{4.576 \cdot T} \quad (\text{XXXIII})$$

K_B = Boltzmann-Konstante, h = Plancksches Wirkungsquantum.

Die Gerade G_2 im Diagramm $\log(k_1/T)$ gegen $1/T$ hat diesmal die Steigung $\lg \delta = -\Delta H^\ddagger/4.576$ und den Ordinatenabschnitt $(10.32 + \Delta S^\ddagger/4.576)$.

Für Cyclooctatetraen ist demnach

$$\begin{aligned} E_A &= -4.576 \cdot \lg \gamma = 4.576 \cdot 6.31 = \underline{28.9 \text{ kcal/Mol}}, \\ \Delta H^\ddagger &= -4.576 \cdot \lg \delta = 4.576 \cdot 6.14 = \underline{28.1 \text{ kcal/Mol}}, \\ \log A &= \log k_1 - \lg \gamma/T = 1.433 + 6.31 \cdot 2.717 = \underline{13.58}, \\ \Delta S^\ddagger &= 4.576 (\log k_1/T - \lg \delta/T - 10.32) \\ &= 4.576 (0.8674 - 7 + 6.14 \cdot 2.717 - 10.32) = \underline{1 \text{ Clausius}}, \end{aligned}$$

ausgehend von den Punkten (2.717; 1.433) und (2.717; 0.867) auf G_1 und G_2 .

Für Phenyl-cyclooctatetraen ergibt sich analog:

$$\begin{aligned} E_A &= 4.576 \cdot 5.51 = \underline{25.2 \text{ kcal/Mol}}, \\ \Delta H^\ddagger &= 4.576 \cdot 5.35 = \underline{24.5 \text{ kcal/Mol}}, \\ \log A &= 1.315 + 5.51 \cdot 2.921 = \underline{12.41}, \\ \Delta S^\ddagger &= 4.576 (0.7805 - 7 + 5.35 \cdot 2.921 - 10.32) = \underline{-4 \text{ Clausius}}. \end{aligned}$$

Stellt man für die Reaktionen $B \rightarrow C$ und $B \rightarrow A$ die beiden EYRING-Gleichungen auf und subtrahiert sie voneinander, so erhält man

$$\log k_{-1} - \log k_2 = \frac{\Delta S_{-1}^\ddagger - \Delta S_2^\ddagger}{4.576} - \frac{\Delta H_{-1}^\ddagger - \Delta H_2^\ddagger}{4.576 \cdot T} \quad \text{oder}$$

$$\log (k_{-1}/k_2) = \frac{\Delta(\Delta S^\ddagger)}{4.576} - \frac{\Delta(\Delta H^\ddagger)}{4.576 \cdot T}$$

Aus einem Diagramm $\log(k_{-1}/k_2)$ gegen $1/T$ ergeben sich ähnlich wie oben $\Delta(\Delta H^\ddagger)$ und $\Delta(\Delta S^\ddagger)$.

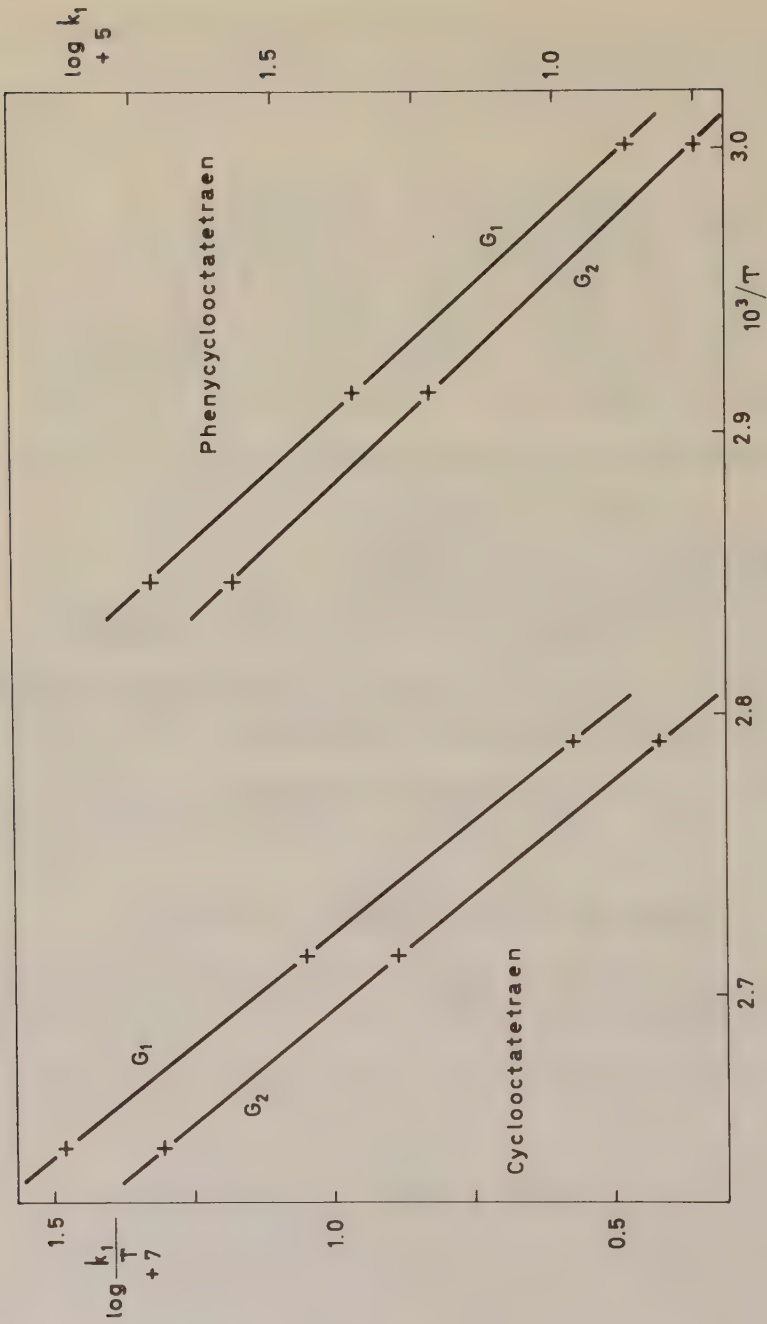


Abb. 40 Temperaturabhängigkeit der Tautomerisierungs-Konstanten k_1 des Cyclooctatetraens in Dioxan und Phenylcyclooctatetraens in Äthylacetat

IV. Messung der UV-Absorption von π -Komplexen

a) Bei Raumtemperatur

1. Cyclooctatetraen und Tetracyanäthylen

Die Lösungen wurden in der Weise bereitet, daß man die entsprechenden Mengen (125 . . . 1400 mg) Tetracyanäthylen in ein 10-ccm-Meßkölbchen einwog. Da die spektrale Reinheit von Tetracyanäthylen nicht ganz konstant reproduzierbar war, wurde das Material vorher noch einmal umkristallisiert, sublimiert und durch Verreiben gründlich homogenisiert. Eine Lösung von 3.471 g in 50 ccm Essigester (0.667 Mol/l) bildete den Cyclooctatetraen-Standard, von dem jeweils 3.00 ccm in die Meßkölbchen pipettiert wurden. Nach Auffüllen zur Marke mit Äthylacetat resultierten dann Cyclooctatetraen-Konzentrationen von einheitlich 200 mMol/Liter. Das Absorptionsspektrum wurde mit einem Spektralphotometer (PMQ II der Firma ZEISS) ausgemessen und zwar im Bereich von 16 000 - 26 000/cm. Diese Werte liegen den Spektren in Abb. 16 zugrunde. Für das Maximum der π -Bande bei 23 000 cm^{-1} bzw. 435 m μ gibt Tabelle 13 einen Ausschnitt wieder.

Tabelle 13 π -Komplex Cyclooctatetraen/Tetracyanäthylen in Äthylacetat

Meßtemperatur: 20°, Schichtdicke: 0.1 cm
Wellenzahl: 23 000 cm^{-1} , [Cyclooctatetraen]: 200 mMol/l

Tetracyanäthylen mg Einwaage/10 ccm	Extinktion (gemessen)	Korrektur	Extinktion der π -Bande
125	0.085	0.006	0.071
175	0.115	0.014	0.101
250	0.149	0.014	0.135
350	0.202	0.015	0.187
500	0.290	0.015	0.275
700	0.404	0.016	0.388
1000	0.596	0.018	0.578
1400	0.853	0.020	0.833

In der Korrektur enthalten sind die Küvettenfehler und die Eigenabsorptionen von Cyclooctatetraen und Tetracyanäthylen.

Zu den in Abb. 16 beigelegten berechneten Punkten für 20% Komplexbildung im Falle $[\text{Cyclooctatetraen}] = 0.2 \text{ Mol/l}$ und 14% (1.09 Mol/l) Tetracyanäthylen gelangte man wie folgt: Nach Abzug von 0.04 Mol/l von den Komponenten für den Komplex liefert das Massenwirkungsgesetz eine Komplexbildungskonstante:

$$K = \frac{0.04}{1.05 \cdot 0.16} = 0.238$$

Setzt man andererseits die eingewogene Tetracyanäthylen-Konzentration = $[D]$ und die resultierende Komplexmolarität = $[B]$, so besteht der Zusammenhang

$$\frac{[B]}{([D] - [B]) (0.2 - [B])} = 0.238$$

$$\text{bzw.} \quad 2[B] = [D] + 4.4 - \sqrt{([D] + 4.4)^2 - 0.8[D]}$$

Die Extinktion ist $[B]$ proportional; der Faktor (20.0) wurde geeignet gewählt.

2. Phenyl-cyclooctatetraen/Tetracyanäthylen

Von der Lösung von 112.6 mg Phenyl-cyclooctatetraen in 25 ccm Essigester (0.025 Mol/l) wurden je 3.00 ccm in 10-ccm-Meßkölbchen mit 1280 bzw. 960 mg Tetracyanäthylen pipettiert, je 6.00 ccm in Kölbchen mit 640 bzw. 480 mg Tetracyanäthylen. Für die Wellenlänge 500 m μ ergaben sich die Werte von Tabelle 14 (S. 95).

Die in Klammern gesetzten Werte ergeben sich nach Reduktion der Konzentration des Phenyl-cyclooctatetraens auf einheitlich 7.5 mMol/l. λ_{max} lag etwas verschoben bei 490 m μ .

3. Konkurrenz des Cyclooctatetraens und Hexamethylbenzols um Tetracyanäthylen

811.4 mg (5.00 mMol) Hexamethylbenzol und 128.1 mg (1.00 mMol) Tetracyanäthylen wägte man ein in einen 50-ccm-Kolben und füllte mit Essigester auf. Von dem Standard wurden jeweils 5.00 ccm in 10-ccm-Kölbchen pipettiert, die steigende Mengen (0 . . . 8.32 mMol) Cyclooctatetraen enthielten.

Anschließend ergänzte man mit Äthylacetat zur Eichmarke. Tabelle 15 bietet die Absorptionsmaxima des Hexamethylbenzol-Komplexes bei $19\,400\text{ cm}^{-1}$. Die Korrektur betrifft die Eigenabsorption des Cyclooctatetraens.

Tabelle 14 π -Komplex Phenyl-cyclooctatetraen/Tetracyanäthylen

Meßtemperatur: 20° , Schichtdicke: 1.0 cm
Wellenzahl: $20\,000\text{ cm}^{-1}$, Lösungsmittel: Äthylacetat
[Phenyl-cyclooctatetraen]: 7.5 bzw. 15 mMol/Liter

Tetracyanäthylen mg Einwaage/10 ccm	Extinktion (gemessen)	Korrektur	Extinktion der π -Bande
1280	0.589	0.089	0.500
960	0.419	0.066	0.353
640	0.490	0.044	0.446 (0.223)
480	0.349	0.033	0.316 (0.158)

Tabelle 15 Konkurrenz Cyclooctatetraen/Hexamethylbenzol
um Tetracyanäthylen in Essigsäureäthylester

Meßtemperatur: 20° ; Schichtdicke: 0.1 cm;
[Hexamethylbenzol]: 50 mMol/Liter;
[Tetracyanäthylen]: 10 mMol/Liter

Cyclooctatetraen mg Einwaage/10 ccm	Extinktion (gemessen)	Korrektur	Extinktion der π -Bande (korr.)
0	0.508	---	0.508
52	0.520	0.001	0.519
104	0.528	0.002	0.526
208	0.537	0.004	0.533
416	0.547	0.008	0.539
832	0.579	0.016	0.563

In Abb. 19 sind die drei Komplexbanden aufgetragen. Man könnte bei der starken Überlappung vermuten, daß die Extinktionserhöhung bei größeren Cyclooctatetraen-Konzentrationen auf dem Cyclooctatetraen-Komplex beruht. Dieser

absorbiert jedoch sehr schwach (man beachte die Konzentrationsverhältnisse!). Läge das eingewogene Tetracyanäthylen (10 mMol/l) völlig frei vor, so müßte man für [Cyclooctatetraen] = 800 mMol/l eine Extinktion $E = 0.020$ erwarten. Das sind 35% des beobachteten Effekts.

b) Bei tiefer Temperatur

Beschreibung der Apparatur ⁴⁹ (Abb. 22): Ein hohler Messingzylinder H, der über zwei nicht eingezeichnete Anschlüsse thermostatisierbar ist, besitzt in der Mitte einen 3 cm breiten Schlitz, in dem ein Küvetten Schlitten I durch das Hebelwerk L senkrecht auf und ab bewegt werden kann. Mit einem Flansch G aus Novotex wird der untere Teil in einen Isoliermantel aus Corbianitschalen (Styropor) montiert. Für den Lichtdurchtritt sorgen zwei doppelte Fenster aus Quarz, die unterhalb 0° dauernd mit einem kalten Föhn angeblasen werden müssen, um ein Beschlagen zu vermeiden. Ein eiserner Topf mit Anschluß für das Gebläse und zwei Öffnungen im Strahlengang umschließt das Ganze und dient zur soliden Montage auf der optischen Bank zwischen Monochromator und Küvettenkasten des ZEISS-Gerätes.

Temperaturkoeffizient der Komplexbildung Cyclooctatetraen/Tetracyanäthylen: Eine Komplex-Lösung wurde bei +20° und -73° gemessen (Tabelle 16). Die π -Bande ist bei -73° etwa 20% stärker; netto jedoch ca. 5% schwächer, wenn man eine Dichtekorrektur anbringt. Der Einfluß der Lösungsmittelkontraktion beträgt $(1.007/0.901)^2 = 1.25$ bzw. 25%.

Tabelle 16 Temperaturkoeffizient der π -Komplexbande von Cyclooctatetraen/
Tetracyanäthylen in Äthylacetat

[Cyclooctatetraen]: 0.3 Mol/Liter

[Tetracyanäthylen]: 0.4 Mol/Liter

Dichte von Äthylacetat ⁵⁰: $d_{20^{\circ}} = 0.901$, $d_{-73^{\circ}} = 1.007$

Wellenzahl (cm^{-1})	Extinktion $E_{20^{\circ}}$	Extinktion $E_{-73^{\circ}}$
16 000	0.015	0.013
17 000	0.052	0.045
18 000	0.108	0.099
19 000	0.175	0.174
20 000	0.247	0.262
21 000	0.295	0.346
22 000	0.338	0.412
23 000	0.378	0.470
24 000	0.448	0.586
25 000	0.505	0.628
26 000	0.632	0.721
27 000	0.890	0.940
28 000	1.360	1.380

V. Bestrahlung von Cyclooctatetraen

Aus den Bestrahlungsversuchen seien einige typische Experimente herausgegriffen:

a) 2.0 mg Cyclooctatetraen, über einen AgNO_3 -Komplex gereinigt und gaschromatographisch einheitlich, wurden in 10 ccm Methylcyclohexan eingewogen (1.9 mMol/l). Das Absorptionsspektrum dieser Lösung nahm man in der Tieftemperaturküvette bei -50° und einer Schichtdicke von 2.5 mm auf (Abb. 20, Kurve A). Ohne die Thermostatisierung zu unterbrechen, wurde die Lösung 90 sec mit einer Hg-Hochdrucklampe (Q 81 Hanau) aus ca. 13 cm Entfernung bestrahlt und anschließend erneut vermessen (Kurve B). Sodann heizte man

die Küvette auf $+5^{\circ}$, hielt die Temperatur 10 min und kühlte wieder auf -50° (Spektrum Kurve C). Zur Kontrolle wurde Methylcyclohexan 5 min bestrahlt. Es trat keine merkliche Änderung der Extinktion auf.

b) Zur kinetischen Untersuchung wurde eine Lösung wie oben auf Meßtemperatur gebracht, 60 sec bestrahlt und danach bei $34\,000\text{ cm}^{-1}$ die zeitliche Abnahme der Extinktion gemessen. Die Auswertung nahm man gemäß Glg. (XXXIV) vor.

$$k \cdot t = 2.303 \cdot \log((E_0 - E_{\infty}) / (E_t - E_{\infty})) \quad (\text{XXXIV})$$

Abb. 41 enthält die graphische Darstellung.

c) Die Apparatur zum Abfangen des Bicyclooctatriens (Abb. 23) bestand aus zwei konzentrisch ineinander geschachtelten Bechern B_1 und B_2 . Der äußere, etwa 8 cm im Durchmesser und 25 cm hoch, bestand aus Glas und nahm die zu bestrahlende Lösung L auf. Der innere Zylinder, 55 mm im Durchmesser, war aus Quarz gefertigt und hielt die Mitte frei für eine 20 Watt Quecksilber-Niederdrucklampe (NK 6/20 Hanau). Wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Unterkühlung war die Lampe ihrerseits mit einem Quarzmantel K umgeben, der von Wasser mit 20° durchströmt wurde.

Zur Bestrahlung löste man 1.04 g (10.0 mMol) Cyclooctatetraen in 500 ccm abs. Tetrahydrofuran. Unter Außenkühlung mit einem Trockeneis-Bad wurde 10 Stdn. bestrahlt, wobei eingeleiteter trockener Stickstoff für Durchmischung der Lösung sorgte. Die Bestrahlung entsprach laut aktinometrischem Kontrollversuch mit Uranyloxalat ⁵¹ 23 Lichtquanten-Äquivalenten auf Cyclooctatetraen bezogen. Dann wurden 3.84 g (30 mMol) Tetracyanäthylen, gelöst in 20 ccm Tetrahydrofuran, eingerührt. Man hielt die Lösung über Nacht auf -35° und entfernte am anderen Tage das Lösungsmittel bei 10 Torr. Ohne das Vakuum zu unterbrechen, wurde die Temperatur allmählich auf 120° gesteigert, wo das Tetracyanäthylen sublimierte: 3.68 g (96%) konnten zurückgewonnen werden. Übrig blieben 110 mg dunklen Harzes. Mit ein paar Tropfen Dioxan und einem Impfkristall konnte kein Addukt isoliert werden.

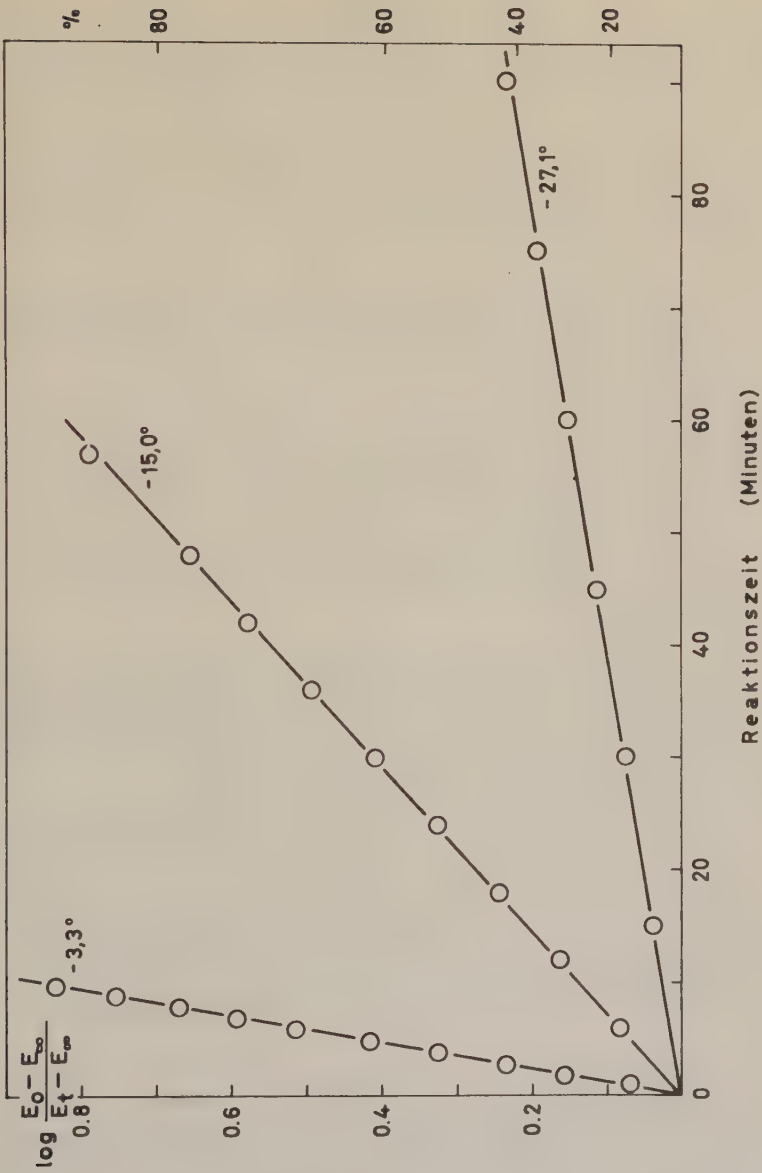


Abb. 41 Kinetik der thermischen Umlagerung des nicht identifizierten Photoisomeren von Cyclooctatetraen in Methylcyclohexan

Zusammenfassung

1. Einige, zum Teil neue, DIELS-ALDER-Addukte von Cyclooctatetraen und Phenyl-cyclooctatetraen wurden in ihrer Konstitution untersucht. Formal leiten sich alle Addukte von Bicyclo[4.2.0]octa-2.4.7-trien bzw. dessen 7-Phenylderivat ab. Dem Bicyclus als Reaktionspartner entspricht auch die endo-Orientierung der Dienophile sowie die anti-Stellung des Vierrings im Tricyclo[4.2.2.0^{2.5}]decan-gerüst.
2. Die DIELS-ALDER-Additionen wurden dilatometrisch verfolgt mit steigenden Überschußkonzentrationen an Dienophil. Beobachtet wurde stets eine Reaktion pseudoerster Ordnung.
3. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_d von der Konzentration des Dienophils lehrt, daß der Vereinigung mit dem Dienophil ein Gleichgewicht mit Hin- und Rückreaktion erster Ordnung vorgelagert ist. In Übereinstimmung mit der Annahme einer Valenztautomerie erwies sich die Bildungsgeschwindigkeitskonstante k_i der Zwischenstufe als unabhängig von der Natur des Dienophils.
4. Die Tautomerisierung von Phenyl-cyclooctatetraen verläuft rascher als die von Cyclooctatetraen; der Effekt harrt noch einer ausreichenden Erklärung. Aus der Temperaturabhängigkeit wurden folgende EYRING-Parameter für die Tautomerisierung zum Bicyclo[4.2.0]octatrien bestimmt:

für Cyclooctatetraen	$\Delta H^\ddagger$ 28.1 kcal/Mol; $\Delta S^\ddagger$ +1 e.u.
für Phenyl-cyclooctatetraen	$\Delta H^\ddagger$ 24.5 kcal/Mol; $\Delta S^\ddagger$ -4 e.u.
5. Auf indirektem Wege ließ sich die Gleichgewichtskonzentration bei 100° in Dioxan zu 0.01 % Bicyclo[4.2.0]octatrien ermitteln. Als Chemismus der Valenztautomerisierung wird ein 6-Elektronen-Mehrzentrenprozess diskutiert.
6. Eine starke Bindung des Cyclooctatetraens im Elektronendonator-Acceptor-Komplex würde eine alternative Erklärungsmöglichkeit für den gefundenen kinetischen "Plateau-effekt" bieten, ohne daß Bicyclooctatrien als Zwischenstufe postuliert werden muß. UV-Messungen bewiesen jedoch, daß die Komplexbildung nur sehr schwach ist.

7. Versuche, Cyclooctatetraen durch Bestrahlung mit UV-Licht zu isomerisieren, führten nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen. In keinem Falle wurden Umlagerungen beobachtet, wie sie von FONKEN beschrieben sind.

Literaturverzeichnis

- 1) C. LAAR, Ber.dtsch.chem.Ges. 18, 648 (1885); ebenda 19, 730 (1886).
- 2) A.C. COPE, A.C. HAVEN, F.L. RAMP und E.R. TRUMBULL, J.Amer. chem.Soc. 74, 4867 (1952).
- 3) J.W. BAKER, "Tautomerism", S. 201-226, George Routledge and Sons, London 1934.
- 4) H. LEVY und A.C. COPE, J.Amer.chem.Soc. 66, 1684 (1944).
- 5) W.v. E. DOERING und W.R. ROTH, Tetrahedron 19, 715 (1963); G. SCHRÖDER, Angew.Chem. 75, 722 (1963).
- 6) C.A. GROB und P. SCHIESS, Angew.Chem. 70, 502 (1958).
- 7) E. VOGEL, Angew.Chem. 74, 829 (1962).
- 8) R. WILLSTÄTTER und E. WASER, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 3423 (1911).
- 9) W. REPPE, O. SCHLICHTING, K. KLAGER und T. TOEPEL, Liebigs Ann. Chem. 560, 1, 11 (1948).
- 10) S.L. FRIESS und V. BOEKELHEIDE, J.Amer.chem.Soc. 71, 4145 (1949); L.E. CRAIG, Chem.Reviews 49, 103, 119 (1951).
- 11) A.T. BLOMQUIST und Y.C. MEINWALD, J.Amer.chem.Soc. 81, 667 (1959).
- 12) K. ZIEGLER und H. WILMS, Liebigs Ann.Chem. 567, 1, 26, 28 (1950).
- 13) J. SAUER, Habilitationsschrift, Universität München, 1963.
- 14) F.A.L. ANET, J.Amer.chem.Soc. 84, 671 (1962); ebenda 86, 3576 (1964).
- 15) P.M. NAIN und J.D. ROBERTS, J.Amer.chem.Soc. 79, 4565 (1957).
- 16) M. AVRAM, G. MATEESCU und C.D. NENITZESCU, Liebigs Ann.Chem. 636, 174 (1960);
R.C. COOKSON, J. HUDEC und J. MARSDEN, Chem. and Ind. 1961, 21.
- 17) K.B. WIBERG und B.J. NIST, J.Amer.chem.Soc. 83, 1228 (1961).
- 18) P. LASZLO und P.v. R. SCHLEYER, J.Amer.chem.Soc. 85, 2709 (1963).
- 19) P. SCHEINER und W.R. VAUGHAN, J.org.Chemistry 26, 1923 (1961).
- 20) Dissertation G. BOCHE, Universität München, 1965.
- 21) A.C. COPE und M.R. KINTER, J.Amer.chem.Soc. 73, 3424 (1951).
- 22) R.Y. LEVINA, Y.S. SHABAROV, M.G. KUZ'MIN, N.I. VASIL'EV und E.G. TRESHCHOVA, C.A. 53, 1354 (1959).
- 23) C.M. SUTER und H.B. MILNE, J.Amer.chem.Soc. 62, 3473 (1940).
- 24) M.B. BODENSTEIN, Z.physik.Chem. 85, 329 (1913).
- 25) R.C. COOKSON, S.S.H. GILANI und I.D.R. STEVENS, Tetrah.Lett. 1962, 615; J. THIELE und O. STANGE, Liebigs Ann.Chem. 283, 1 (1894).
- 26) E. VOGEL, H. KIEFER und W.R. ROTH, Angew.Chem. 76, 432 (1964).
- 27) W.v. E. DOERING und W.R. ROTH, Tetrahedron 18, 67 (1962).
- 28) R.B. WOODWARD und R. HOFFMANN, J.Amer.chem.Soc. 87, 395 (1965).
- 29) R. HUISGEN und H. SEIDL, Tetrah.Lett. 1964, 3381.

- 30) E.N. MARVELL, G. CAPLE und B. SCHATZ, *Tetrah.Lett.* 1965, 385;
E. VOGEL, W. GRIMME und E. DINNE, ebenda 1965, 391;
D.S. GLASS, J.W.H. WATTHEY und S. WINSTEIN, ebenda 1965, 377.
- 31) R.B. WOODWARD, *J.Amer.chem.Soc.* 64, 3058 (1942).
- 32) L.J. ANDREWS und R.M. KEEFER, *J.Amer.chem.Soc.* 77, 6284 (1955).
- 33) H.A. BENESI und J.H. HILDEBRAND, *J.Amer.chem.Soc.* 71, 2703 (1949).
- 34) R.E. MERRIFIELD und W.D. PHILLIPS, *J.Amer.chem.Soc.* 80, 2778 (1958).
- 35) E. MIGIRDICYAN und S. LEACH, *Bull.Soc.chim.Belges* 71, 845 (1962).
- 36) G.J. FONKEN, *Chem. and Ind.* 1963, 1625.
- 37) E.H. WHITE und K.L. STERN, *Tetrah.Lett.* 1964, 193.
- 38) B.H. ECCLESTON, H.J. COLEMAN und N.G. ADAMS, *J.Amer.chem.Soc.* 72, 3866 (1950).
- 39) A.C. COPE und F.A. HOCHSTEIN, *J.Amer.chem.Soc.* 72, 2515 (1950);
(Methode B).
- 40) L.P. KYRIDES, *Org.Syntheses Coll.Vol. III*, 422.
- 41) R.A. CARBONI, *Org.Syntheses Vol. 39*, 64 (1959).
- 42) E. EIGENBERGER, *J.prakt.Chem.* 130, 75 (1931).
- 43) M. PESTEMER, *Angew.Chem.* 63, 118 (1951).
- 44) W. BUNGE in HOUBEN-WEYL-MÜLLER "Methoden der organ. Chemie",
4. Aufl., Bd. I/2, S. 765, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1959.
- 45) H.L. GOERING und R.R. JACOBSON, *J.Amer.chem.Soc.* 80, 3277 (1958).
- 46) J.D'ANS und E. LAX, "Taschenb. f. Chemiker u. Physiker", 2. Aufl.,
S. 764, Springer Verlag 1949.
- 47) F. KOHLRAUSCH, "Lehrb. f. prakt. Physik", 20. Aufl., Bd. I, S. 28 f.,
Teubner Verlag 1955.
- 48) S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER und H. EYRING, "The Theory of Rate
Processes", McGraw-Hill Book Company, New York 1941;
A.A. FROST und R.G. PEARSON, "Kinetics and Mechanism", S. 74 ff.,
Wiley, London 1953.
- 49) Dem Laboratorium Prof. G. SCHEIBE sei bestens gedankt für die freund-
liche Beratung und die Überlassung einer Konstruktionszeichnung.
- 50) LANDOLT-BÖRNSTEIN, "Physik.chem. Tabellen", Hauptw. I, S. 271,
Springer Verlag.
- 51) W.A. NOYES und V. BOEKELHEIDE in A. WEISSBERGER, "Technique of
Organic Chemistry", 2. Aufl., Bd. II, S. 79, 105; Intersc.Publ., Inc.,
New York 1948.

Anhang

Beschreibung der Fehlerausgleichsrechnung

Gleichung (XXX) auf Seite 69 enthält nach Substitution von $C = h_1 - h_\infty$ und $D = U \cdot (h_0 - h_\infty)$

$$k k_1 t - k_1 \cdot \ln \frac{h_0 - h_\infty}{h - h_\infty} + (k_1 - k) \ln \frac{U(h_0 - h_\infty) + (h_0 - h_\infty)}{U(h_0 - h_\infty) + (h - h_\infty)} = 0 \quad (\text{XXXV})$$

implizit die Funktion

$$h = f(t; k, h_0 - h_\infty, h_\infty) = f(t; a_1, a_2, a_3).$$

a) Besitzt man eine Näherungslösung für die a_i , mit denen $\sum_{z=1}^n (h_{\text{beob}} - h_{\text{ber}})^2$ ein Minimum erreicht, so kann nach GAUSS eine Verbesserung $a_i + \alpha_i$ erzielt werden durch Lösung des linearen Gleichungssystems:

$$\sum_{z=1}^n (h_{\text{beob}} - h_{\text{ber}}) \frac{\partial h}{\partial a_j} = \sum_{z=1}^n \left[\frac{\partial h}{\partial a_j} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial h}{\partial a_i} \cdot \alpha_i \right] \quad (\text{XXXVI})$$

mit $j = 1, 2, 3$.

Das Verfahren wird wiederholt, bis sich die a_i nicht mehr ändern. Man hat nach Gleichung (XXXV):

$$\frac{\partial h}{\partial k} = \frac{\partial C}{\partial k} \cdot \frac{(h - h_\infty)}{C} = (h - h_\infty) \frac{(D+C) \ln((D+C_0)/(D+C))}{k_1 D + k C}$$

$$\frac{\partial h}{\partial (h_0 - h_\infty)} = \frac{(h - h_\infty)}{(h_0 - h_\infty)}$$

$$\frac{\partial h}{\partial h_\infty} = 1.$$

Als erste Näherung wurde benutzt:

$$k = \frac{0.7}{t_m}, \quad \text{wobei } t_m \text{ der korrespondierende Wert zur mittlersten Meniskusablesung;}$$

$$\begin{aligned} h_0 - h_\infty &= \text{erster minus letzter,} \\ h_\infty &= \text{letzter abgelesener Meniskusstand.} \end{aligned}$$

Bei jeder einwandfreien Meßreihe ist die Konvergenz gesichert.

b) h_{ber} in (XXXVI) erhält man ebenfalls durch ein Konvergenzverfahren. Setzt man den linken Teil von Gleichung (XXXV) = y und hat man schon eine Näherungslösung h für $y = 0$, so liefert die Berechnung nach NEWTON die Verbesserung $h + \xi$ mit

$$\xi = - \frac{\partial h}{\partial y} \cdot y.$$

Nach (XXXV) ist

$$\frac{\partial y}{\partial h} = \frac{k}{(h - h_\infty)} - \frac{k_1 - k}{U(h_0 - h_\infty) + (h - h_\infty)}.$$

Die erste Näherung wurde zu $h = (h_0 - h_\infty) \cdot \exp(-kt) + h_\infty$ angesetzt. Der Konvergenzbereich umfaßte alle untersuchten Kinetiken:

$$(U - 1 + \frac{k}{k_1}) \geq 0.$$

Lebenslauf

Am 21. Oktober 1934 wurde ich als Sohn des Chemikers Prof. Dr. Fritz Mietzsch und seiner Ehefrau Gerta geb. Fehler in Wuppertal geboren. Von 1941-44 besuchte ich dort die Volksschule. 1945 trat ich in das städt. altsprachl. Wilhelm-Dörpfeld-Gymnasium ein und bestand im Frühjahr 1954 die Reifeprüfung.

Im Sommersemester 1954 immatrikulierte ich mich an der Universität Göttingen. Nach zwei Semestern mit Physik als Hauptfach ließ ich mich auf Chemie umschreiben. Im Frühjahr 1956 wechselte ich an die Universität München und legte dort im Mai 1958 die Diplomchemiker-Vorprüfung, im April 1961 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Danach arbeitete ich unter der Leitung von Prof. R. Huisgen an meiner Diplom- und Doktorarbeit. Seit Oktober 1963 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt.

